

OCT 7 1938

OCT 10
2. 1938

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

110. BAND. 3. UND 4. HEFT
MIT 50 TEXTFIGUREN
(ABGESCHLOSSEN AM 17. AUGUST 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiedergeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Zur Frage des Kontaktpotentials.

Von B. Gysae und S. Wagener, Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1938.)

Zur Abgrenzung der bei Berührung zweier Körper entstehenden Potentialdifferenzen, deren eine das Kontaktpotential ist, wird für jede der praktisch interessierenden Berührungen die zugehörige Potentialdifferenz genau definiert und ihr eine eindeutige Bezeichnung zugeordnet. Die so voneinander abgegrenzten Potentialdifferenzen sind das Galvanipotential, das Kontaktpotential, das Aufladungspotential und das Voltapotential. Beim Kontaktpotential wird insbesondere auch auf die Ableitung der zugehörigen Definitionsgleichung eingegangen und gezeigt, daß die quantentheoretische Ableitung die allgemeinste ist. Zum experimentellen Beweis für das Vorhandensein des Kontaktpotentials wird eine Röhre benutzt, bei der von einem Wolframdraht als Kathode die Raumladungskennlinie sowohl gegen einen zweiten Wolframdraht als auch gegen einen Tantaldraht als Anode gemessen werden kann. Es ergibt sich, daß auch dann, wenn vor der Messung die beiden Drahtanoden bis nahe unter den Schmelzpunkt geglüht werden, zwischen den beiden auf Zimmertemperatur befindlichen Anoden ein von Null verschiedenes Kontaktpotential vorhanden ist, und zwar ist dieses Kontaktpotential innerhalb der Meßgenauigkeit genau gleich der Differenz aus den von verschiedenen Autoren für Wolfram bzw. Tantal gemessenen Austrittsarbeiten.

Der Begriff des Kontaktpotentials hat in letzter Zeit für alle Fragen des Elektronenüberganges im Vakuum sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht, z. B. für die Messung von Austrittsarbeiten, als auch in technischer Hinsicht — bei der Herstellung der Empfänger- und Senderröhren — erheblich an Bedeutung gewonnen. Um so bedauerlicher ist es, daß dieser Begriff des Kontaktpotentials, wie aus dem Schrifttum der letzten Jahre zu ersehen ist, durchaus nicht scharf abgegrenzt ist, daß sogar das Vorhandensein des Kontaktpotentials überhaupt bestritten wird, und daß auch bei der Anwendung des Kontaktpotentials noch Unklarheiten bestehen. Es erscheint uns daher angebracht, das Kontaktpotential durch eine genaue Definition von anderen mit ihm verwandten und des öfteren mit ihm verwechselten Erscheinungen scharf abzugrenzen.

1. Definition und Abgrenzung des Kontaktpotentials.

Zur Erleichterung des Verständnisses muß in diesem Zusammenhang auf die bereits erwähnten, dem Kontaktpotential verwandten Erscheinungen ebenfalls eingegangen werden. Alle diese Erscheinungen sind bisher ohne

genaue Abgrenzung mit dem Namen Kontaktpotential bzw. Voltapotential bezeichnet worden, wobei zum Teil noch gewisse Unterschiede, wie Kontaktpotential erster bzw. zweiter Art oder inneres bzw. äußeres Voltapotential, gemacht worden sind, die jedoch von den verschiedenen Autoren sehr uneinheitlich gewählt wurden, so daß eine genaue Abgrenzung der Erscheinungen voneinander hiermit nie erreicht worden ist.

Die betreffenden Erscheinungen äußern sich alle in dem Vorhandensein einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Körper. Da man nun in elektrischer Hinsicht die Körper in drei große Gruppen einteilen kann, nämlich Dielektrika, Elektronenleiter und Ionenleiter, so ergibt sich hierdurch ziemlich zwangsläufig eine Einteilung für die verschiedenen zu behandelnden Potentialdifferenzen. Allerdings sind nicht alle Kombinationen, die bei einer Berührung aus den drei Gruppen von Leitern gebildet werden können, von praktischem Interesse. Es brauchen daher im folgenden nur drei dieser Kombinationen behandelt zu werden, und zwar sind dies die Berührungen „Elektronenleiter-Elektronenleiter“, „Elektronenleiter—Dielektrikum“ und „Elektronenleiter—Ionenleiter“¹⁾.

Jede der bei diesen Berührungen auftretenden Potentialdifferenzen soll durch eine genaue Definition und durch Wahl einer passenden Bezeichnung von den übrigen Potentialdifferenzen abgegrenzt werden. Bei der Wahl der Bezeichnung wird man zweckmäßigerweise aus der Menge der im Schrifttum zu findenden Bezeichnungen diejenige auswählen, die bisher am häufigsten für die betreffende Potentialdifferenz verwandt worden ist. Dementsprechend werde also folgendermaßen definiert:

1. *Berührung Elektronenleiter—Elektronenleiter.* Die Potentialdifferenz an der Verbindungsstelle zweier elektrisch miteinander verbundenen Elektronenleiter wird als Galvanipotential bezeichnet.

2. *Berührung Elektronenleiter—Dielektrikum.* In diesem Falle betrachtet man zwei Elektronenleiter, zwischen denen sich ein diese beiden berührendes Dielektrikum (z. B. das Vakuum) befindet. Entsprechend den beiden Möglichkeiten, daß die beiden Elektronenleiter auf der entgegengesetzten Seite miteinander verbunden sein können oder nicht, sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Diejenige Potentialdifferenz, die in einem Dielektrikum zwischen den Oberflächen zweier elektrisch miteinander verbundener Elektronenleiter vorhanden ist, wird als Kontaktpotential bezeichnet.

¹⁾ Die Berührung „Ionenleiter—Ionenleiter“ ist zwar auch von praktischem Interesse. Sie gleicht aber in allem der Berührung „Elektronenleiter—Ionenleiter“, so daß sie nicht gesondert behandelt zu werden braucht.

b) Diejenige Potentialdifferenz, die in der gleichen Anordnung vorhanden ist, wenn die beiden Elektronenleiter elektrisch voneinander isoliert sind, wird als Aufladungspotential bezeichnet.

3. *Berührung Elektronenleiter—Ionenleiter.* Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zwischen einem Elektronenleiter und einem Ionenleiter wird als Voltapotentia! bezeichnet.

Für jede der so definierten vier Potentialdifferenzen gibt es eine Gleichung, mit deren Hilfe diese Potentialdifferenz aus den Materialkonstanten der betrachteten Körper und aus allgemeinen physikalischen Konstanten berechnet werden kann. Die betreffenden vier Gleichungen sollen im Folgenden angegeben werden, wobei auch die Ableitung dieser Gleichungen, soweit es für das Verständnis erforderlich ist, kurz gestreift werden soll. Dabei ist es allerdings nicht möglich, auf das über diese Gleichungen vorhandene, sehr umfangreiche Schrifttum im einzelnen einzugehen, da hierdurch der Umfang dieser Arbeit ganz erheblich vergrößert würde, ohne daß auf diese Weise eine Erleichterung des Verständnisses erreicht würde. Es sollen daher lediglich einige charakteristische Arbeiten aus dem Schrifttum besprochen werden¹⁾.

Bei der Erörterung der einzelnen für die Potentialdifferenzen gültigen Gleichungen halten wir uns an die soeben gegebene Einteilung:

1. Die Gleichung für das Galvanipotentia! kann ebenso wie diejenige für das unter (2a) definierte Kontaktpotentia! sowohl mit Hilfe der Thermodynamik als auch mit Hilfe der Quantentheorie abgeleitet werden. Die thermodynamische Ableitung ist von Schottky und Rothe²⁾, die quantentheoretische von Sommerfeld und Bethe³⁾ gegeben worden. Wir möchten der quantentheoretischen Methode den Vorzug geben, da diese, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, eine Reihe von Vorteilen besitzt. Wegen ihrer Bedeutung soll diese quantentheoretische Methode an dieser Stelle kurz skizziert werden, wobei wir uns der von Sommerfeld und Bethe gegebenen Darstellung anschließen.

Wir betrachten zwei elektrisch miteinander verbundene Elektronenleiter I und II, die zunächst beide die gleiche Temperatur besitzen sollen. Die Energieverhältnisse der Elektronen an der Verbindungsstelle der beiden Leiter sind auf der linken Seite der Fig. 1 in der üblichen Weise dargestellt worden. In dieser Figur bedeutet ζ_1 bzw. ζ_2 die Grenzenergie der Fermi-

¹⁾ Eine ausführliche Literaturangabe findet man bei H. Gericke, Diss. Greifswald 1932. — ²⁾ W. Schottky u. H. Rothe Handb. d. Experimentalphysik XIII/2, S. 145. — ³⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 442.

verteilung der Elektronen, beim absoluten Nullpunkt $T = 0$ ist also ζ_1 die höchste Energie, die entsprechend dem Pauli-Prinzip ein Elektron des betreffenden Leiters besitzen kann. An der Verbindungsstelle der beiden Elektronenleiter stellt sich dann ein Potentialunterschied G_{12} ein, der, da ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, so groß sein muß, daß vom Leiter I zum Leiter II stets ebenso viele Elektronen übergehen wie umgekehrt vom Leiter II zum Leiter I. Dieses ist der Fall, wenn der als Galvanipotential bezeichnete Potentialunterschied G_{12} gleich der Differenz

der Grenzenenergien ζ_i der beiden Leiter, d. h. also

$$G_{12} = \zeta_2 - \zeta_1 \quad (1)$$

ist. Dieses Galvanipotential tritt, da es nur im Innern der beiden Elektronenleiter vorhanden ist, nach außen auf keine Weise in Erscheinung,

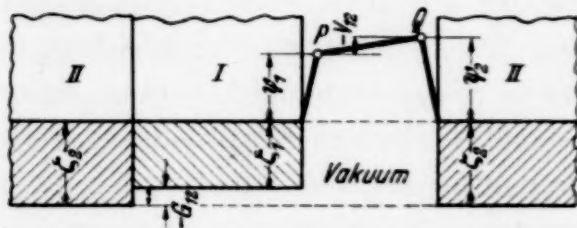


Fig. 1. Darstellung der Energieverhältnisse zwischen zwei im Vakuum einander gegenüberstehenden Elektronenleitern.

es ist auch bisher keine Methode bekannt, mit der dieses Galvanipotential gemessen werden könnte. Das Galvanipotential hat daher auch praktisch gar keine Bedeutung, wichtig ist es nur deshalb, weil auf seinem Vorhandensein sich die nunmehr zu behandelnde Ableitung des Kontaktpotentials aufbaut.

2a) Zur Ableitung der für das Kontaktpotential gültigen Gleichung betrachten wir den Zwischenraum zwischen den beiden soeben untersuchten Elektronenleitern, in dem sich ein Dielektrikum, im allgemeinen das Vakuum, befinden möge. Die Energieverhältnisse der Elektronen in diesem Zwischenraum sind auf der rechten Seite der Fig. 1 dargestellt worden. Hierin bezeichnet ψ_1 bzw. ψ_2 die Austrittsarbeit des betreffenden Leiters, in der sämtliche Glieder, die für den Austritt der Elektronen maßgebend sind, wie Bildkraft usw. zusammengefaßt sind. Das Kontaktpotential ist dann gleich dem Potentialunterschied zwischen den beiden unmittelbar vor den Leitern I bzw. II (außerhalb der Oberflächenfelder) liegenden Punkten P bzw. Q. Wie man unmittelbar aus Fig. 1 ablesen kann, gilt für dieses Kontaktpotential V_{12} die Gleichung

$$V_{12} = -(\psi_2 - \psi_1) = \psi_1 - \psi_2. \quad (2)$$

Ein von Null verschiedenes Kontaktpotential ist also immer dann vorhanden, wenn die beiden betrachteten Elektronenleiter verschiedene Austrittsarbeit besitzen, und zwar ist dieses Kontaktpotential unmittelbar gleich der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Leiter.

Die bisher angegebenen Gleichungen gelten streng genommen nur dann, wenn das ganze System sich auf gleicher Temperatur befindet. Besitzen dagegen die beiden Elektronenleiter verschiedene Temperatur, so treten noch zusätzliche Thermokräfte auf, die sich zu dem Kontaktpotential addieren. Da die Größe dieser Thermokräfte bisher theoretisch noch nicht genügend genau erfaßt werden kann, so muß man sich zu ihrer Abschätzung mit den experimentell gefundenen Werten begnügen. Diese sind aber stets nur einige mV groß und daher um einige Größenordnungen kleiner als das Kontaktpotential, das im allgemeinen eine Größe von einigen Zehntel Volt besitzt¹⁾. Praktisch sind daher die Thermokräfte stets zu vernachlässigen, so daß die für das Kontaktpotential abgeleitete Gleichung (2) unabhängig von der Temperatur der beiden Elektronenleiter sowohl für Zimmertemperatur als auch für Glühtemperaturen gilt. Insbesondere gilt diese Gleichung auch dann, wenn, wie z. B. bei den Messungen von Kontaktpotentialen mit Hilfe glühelektrischer Vorgänge, die Temperaturen der beiden Leiter voneinander verschieden sind. Andererseits besagen diese Überlegungen nichts dagegen, daß möglicherweise die Größe des Kontaktpotentials von der Temperatur der beiden Leiter abhängt, eine solche Temperaturabhängigkeit ist stets dann vorhanden, wenn die eine der beiden Austrittsarbeiten ψ_1 bzw. ψ_2 temperaturabhängig ist.

Die hier skizzierte Ableitung des Galvanipotentials und des Kontaktpotentials gilt nicht nur für freie Elektronen, sie läßt sich, wie Sommerfeld und Bethe²⁾ gezeigt haben, auch für gebundene Elektronen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomen des betreffenden Elektronenleiters durchführen, wobei das gleiche Ergebnis wie für freie Elektronen erhalten wird. Bei der Ableitung von Sommerfeld und Bethe ist allerdings angenommen worden, daß für die Häufigkeit des Elektronenüberganges an der Berührungsstelle der beiden Elektronenleiter lediglich die Energie der Elektronen maßgebend ist, daß also die Besetzungsdichte der einzelnen Energieniveaus in beiden Körpern gleich groß ist. Erst unter dieser Voraussetzung gilt die Beziehung für das Galvanipotentia $G_{12} = \zeta_2 - \zeta_1$. Der Einfluß einer verschiedenen großen Besetzungsdichte auf den Elektronenübergang ist erst kürzlich in einem Vortrag von Mrowka auf der Physikertagung in Kreuznach, allerdings

¹⁾ Bei Halbleitern ist es, wie die Theorie zeigt, möglich, daß größere Thermokräfte auftreten (vgl. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle 1936, S. 245), in diesem Falle müßte ein entsprechendes Korrektionsglied in Gleichung (2) eingeführt werden. — ²⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. f. Phys. XXIV/2, S. 445.

unter Anwendung auf den Elektronenübergang ins Vakuum, erörtert worden¹⁾. Die Frage, ob durch diese Untersuchungen von Mrowka die Beziehung für das Galvanipotentia geändert wird, und ob hierdurch auch die Gleichung (2) für das Kontaktpotentia beeinflusst wird, kann jedoch erst entschieden werden, wenn die näheren Einzelheiten der Mrowkaschen Rechnungen vorliegen. Auf jeden Fall kann ein solcher Einfluß, wenn er überhaupt vorhanden ist, nur gering sein, da die Besetzungsunterschiede nur logarithmisch in das Kontaktpotentia eingehen können.

2b) Das Aufladungspotential, das in der gleichen soeben betrachteten Anordnung vorhanden ist, wenn die beiden Elektronenleiter nicht miteinander verbunden, sondern voneinander isoliert sind, ist insbesondere in einer Arbeit von Kuhn²⁾ untersucht worden. Diese Arbeit beschränkt sich auf den allein bedeutsamen Fall, daß das zwischen den beiden Elektronenleitern befindliche Dielektrikum das Vakuum ist. In diesem Falle ergibt sich die Gleichung für das Aufladungspotential aus der Überlegung, daß im Gleichgewichtszustand der vom Leiter I zum Leiter II übergehende Emissionsstrom ebenso groß sein muß wie der umgekehrt vom Leiter II zum Leiter I übergehende Emissionsstrom. Nimmt man an, daß die beiden Leiter sich als zwei ebene parallele Platten gegenüberstehen, und bezeichnet man das Aufladungspotential mit E_{12} und die Sättigungsemissionsströme der beiden Leiter mit i_1 bzw. i_2 , so erhält man (für $E_{12} < 0$) die Beziehung

$$i_1 \cdot e^{\frac{\varepsilon E_{12}}{kT}} = i_2^*), \quad (3)$$

aus der E_{12} ermittelt werden kann. Setzt man noch für i_1 bzw. i_2 die aus der Richardsonschen Gleichung sich ergebenden Werte

$$i_k = A_k T_k^2 e^{\frac{-\varepsilon \psi_k}{kT_k}}$$

ein, so gewinnt man schließlich für E_{12} die Gleichung

$$E_{12} = T_1 \left(\frac{\psi_1}{T_1} - \frac{\psi_2}{T_2} \right) - \frac{k}{\varepsilon} T_1 \ln \frac{A_1 T_1^2}{A_2 T_2^2} \quad (4)$$

Bei gleicher Temperatur der beiden Leiter, also bei $T_1 = T_2 = T$ wird das Aufladungspotential

$$E_{12} = \psi_1 - \psi_2 - \frac{k}{\varepsilon} T \ln \frac{A_1}{A_2}. \quad (5)$$

¹⁾ Vgl. auch B. Mrowka, ZS. f. techn. Phys. 18, 572, 1937. —

²⁾ F. Kuhn, Ann. d. Phys. 15, 825, 1932. — *) Die auf der linken Seite stehende Gleichung ist die bekannte Anlaufstromgleichung.

In dieser Gleichung ist das zweite Glied auf der rechten Seite stets verhältnismäßig klein, da nach den neueren Messungen die Mengenkonstante A der Emissionsgleichung stets nahezu gleich dem für freie Elektronen gültigen Wert von 120,4 ist. (Z. B. wird für $A_1 = 120$, $A_2 = 100$ und $T = 1000^\circ$ abs., $\frac{k}{e} T \ln \frac{A_1}{A_2} = 0,016$ Volt.) Wie man durch Vergleich mit Gleichung (2) erkennt, ist also bei gleicher Temperatur der beiden Leiter nahezu $E_{12} = V_{12}$, d. h. das Aufladungspotential nahezu gleich dem Kontaktpotential. Diese Tatsache ist auch bereits von Sommerfeld und Bethe¹⁾ festgestellt worden.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß das Aufladungspotential durch einen Gleichgewichtsvorgang hervorgerufen wird, bei dem einer der beiden Leiter durch den Emissionsstrom des anderen so lange aufgeladen wird, bis Gleichgewicht herrscht. In diesem Gleichgewicht besteht dann zwischen den beiden Leitern die durch Gleichung (4) bestimmte Potentialdifferenz. Die Gleichung (4) sagt jedoch nichts darüber aus, wie groß die Einstellzeit für diesen Gleichgewichtsvorgang ist und ob, nachdem man die beiden Leiter einander gegenübergestellt hat, innerhalb einer bestimmten Zeit bereits das Gleichgewicht erreicht ist.

Bei Zimmertemperatur sind, wie man sich leicht überlegen kann, außerordentlich große Zeiträume zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich. Man muß zu diesem Zwecke die Zeit berechnen, die der bei Zimmertemperatur fließende Emissionsstrom i_1 braucht, um den von den beiden Leitern gebildeten Kondensator von der Kapazität C auf das Aufladungspotential E_{12} aufzuladen. Um zu einer Abschätzung für die Größenordnung dieser Aufladungszeit zu kommen, sei angenommen, daß die beiden plattenförmigen Leiter gerade eine Fläche von $F = 4 \pi \text{ cm}^2$ und einen Abstand von $d = 1 \text{ cm}$ haben, so daß die Kapazität des Leitersystems gerade $C = 1 \text{ cm}$ ist. Ferner sei angenommen, daß der Leiter I eine Austrittsarbeit von 3,5 Volt und der Leiter II eine Austrittsarbeit von 4,5 Volt besitze (entsprechend dem Wert für Wolfram), so daß also das Aufladungspotential im Endzustand nach Erreichung des Gleichgewichts 1 Volt betragen muß. Nimmt man schließlich an, daß im Anfangszustand das Potential zwischen den beiden Leitern gleich Null ist, so fließt zu Anfang der volle Emissionsstrom i_1 des Leiters I, der sich bei Zimmertemperatur ($T = 300^\circ$ abs.) aus der Austrittsarbeit von 3,5 Volt zu etwa 10^{-51} Amp. berechnet. Dieser Emissionsstrom wird dann mit wachsendem Auf-

¹⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. f. Phys. XXIV/2, S. 445.

ladungspotential E_{12} entsprechend dem Exponentialglied auf der linken Seite der Gleichung (3) allmählich kleiner. Vernachlässigt man dieses Kleinerwerden, das eine weitere Verzögerung des Aufladungsvorgangs bedeutet, so ergibt sich die Aufladungszeit zu

$$\frac{1,11 \cdot 10^{-12} \cdot E_{12} \cdot C}{i} = \frac{1,11 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 1}{10^{-51}} \text{ sec}$$

gleich etwa 10^{31} Jahren. Es vergeht also eine praktisch unendlich lange Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts, so daß das Aufladungspotential bei diesen niedrigen Temperaturen praktisch gar nicht vorhanden ist.

Diese Tatsache ist hier so ausführlich abgeleitet worden, da, z. B. von Fürth¹⁾, versucht worden ist, das Kontaktpotential in ähnlicher Weise wie hier das Aufladungspotential auf Grund einer Gleichgewichtsbetrachtung abzuleiten. Falls die beiden beim Kontaktpotential betrachteten, miteinander verbundenen Leiter die gleiche Temperatur besitzen, kann man nämlich auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik ebenfalls fordern, daß die Gleichgewichtsbedingung (3) erfüllt ist, in der dann statt des Aufladungspotentials E_{12} das Kontaktpotential V_{12} steht. Man erhält dann für das Kontaktpotential genau die gleiche Beziehung wie Gleichung (5), die sich von der oben abgeleiteten Gleichung (2) um das verhältnismäßig kleine Glied $\frac{k}{\varepsilon} T \ln \frac{A_1}{A_2}$ unterscheidet. Es ist jedoch nach dem oben Gesagten ohne weiteres klar, daß eine solche Ableitung nur bei hohen Temperaturen berechtigt ist, bei denen merkliche Emissionsströme fließen, während bei niedrigeren Temperaturen das Kontaktpotential nicht aus einer solchen Gleichgewichtsbedingung abgeleitet werden kann, da die Einstellung des Gleichgewichts eine praktisch unendlich lange Zeit erfordern würde. Da andererseits aus der quantentheoretischen Ableitung und aus dem in Teil II beschriebenen Versuch folgt, daß auch bei den erwähnten niedrigen Temperaturen ein Kontaktpotential vorhanden ist, so muß man schließen, daß das Kontaktpotential keine durch die Emissionsströme hervorgerufene Gleichgewichtserscheinung ist. Das Kontaktpotential ist im Gegensatz zum Aufladungspotential sofort vorhanden, wenn die beiden Leiter einander gegenübergestellt werden, wie es auch gemäß der oben gegebenen quantentheoretischen Ableitung sein muß. Wegen dieses Versagens aller Gleichgewichtsbetrachtungen ist es auch nicht notwendig, daß wir noch auf das in Gleichung (5) vorkommende Restglied, das abweichend von der Gleichung (2) vorhanden ist, näher eingehen. Es ist viel-

¹⁾ F. Fürth, ZS. f. Phys. 68, 750, 1931.

leicht möglich, daß die noch ausstehende Berücksichtigung der Besetzungsdichte in den Energieniveaus (siehe S. 149) zu einem ähnlichen logarithmischen Restglied führt.

Gegen die Ableitung von Fürth kann weiterhin noch angeführt werden, daß diese Ableitung nur dann gilt, wenn die beiden Leiter die gleiche Temperatur besitzen, da nur in diesem Falle der Energiesatz zugrunde gelegt werden kann, und daß ferner die Fürthsche Ableitung sich auf eine ganz spezielle Anordnung der beiden Leiter bezieht, da der Ansatz für den gegen das Potential E_{12} fließenden Strom auf der linken Seite der Gleichung (3) nur für die dort betrachteten parallelen Platten gilt. Im Gegensatz hierzu gilt die oben gegebene quantentheoretische Ableitung uneingeschränkt für Körper beliebiger Form und beliebiger Temperatur. Einen weiteren Vorteil der quantentheoretischen Ableitung sehen wir schließlich darin, daß diese Ableitung sich lediglich auf Betrachtungen des Inneren und der Oberfläche der beiden Leiter aufbaut, während bei der Fürthschen Ableitung auch die Vorgänge in dem zwischen den beiden Leitern befindlichen Dielektrikum betrachtet werden müssen, so daß diese Ableitung von der speziellen Beschaffenheit dieses Dielektrikums (Annahme des Vakuums) abhängig wird.

Die angeführten Einschränkungen¹⁾, insbesondere die Tatsache, daß das Gleichgewicht bei niedriger Temperatur der Leiter erst nach praktisch unendlich langer Zeit sich einstellt, müssen genau so gegenüber der zu Anfang bereits erwähnten thermodynamischen Ableitung des Kontaktpotentials vorgebracht werden. Bei dieser von Schottky und Rothe²⁾ gegebenen Ableitung wird ebenfalls ein Gleichgewicht als Ausgangspunkt für die Ableitung gewählt, und zwar das Gleichgewicht der Elektronendampfdrucke über den beiden betrachteten Leitern. Nun befinden sich aber, wie man leicht nachrechnen kann, bei Zimmertemperatur ($T = 300^\circ \text{ abs.}$) und bei einer Austrittsarbeit von 3,5 Volt über dem betreffenden Leiter nur etwa 10^{-40} Elektronen im cm^3 , d. h. erst auf 10^{40} cm^3 kommt ein Elektron. Es ist ohne weiteres klar, daß man in diesem Falle nicht mehr von einem Gleichgewicht sprechen kann, bzw. daß zur Einstellung des Gleichgewichts praktisch unendlich lange Zeiten erforderlich sind. Infolgedessen verlassen auch Schottky und Rothe bei der Besprechung des Kontaktpotentials bei Zimmertemperatur die thermodynamische Ableitung, indem sie statt der Elektronendampfdrucke die Potentiale an den Leiteroberflächen betrachten²⁾.

¹⁾ Mit Ausnahme der Gültigkeit für eine spezielle Leiteranordnung. —

²⁾ W. Schottky u. H. Rothe, Handb. d. Experimentalphysik, XIII/2, S. 147.

Zusammenfassend kann man also zugunsten der quantentheoretischen Ableitung des Kontaktpotentials anführen, daß diese auch bei niedrigen Temperaturen der beiden Leiter gilt, daß sie ohne weiteres auf den Fall, daß beide Leiter verschiedene Temperatur besitzen, erweitert werden kann, daß sie unabhängig von einer speziellen Anordnung der beiden Leiter ist und daß schließlich bei dieser Ableitung die Vorgänge in dem zwischen den beiden Leitern befindlichen Dielektrikum nicht betrachtet zu werden brauchen.

3. Während alle bisher betrachteten Potentialdifferenzen mit dem Elektronenübergang zwischen den betreffenden Leitern zusammenhängen, beruht das in Punkt 3 definierte Voltapotential auf dem Übergang von Ionen, und zwar der Ionen des Elektronenleiters in den Ionenleiter. Das Voltapotential ist also im Gegensatz zu den bisher betrachteten Potentialen elektrochemisch bedingt, für dieses Voltapotential E gilt die von Nernst angegebene Gleichung

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}, \quad (6)$$

in der c die Konzentration der Ionen des Elektronenleiters im Ionenleiter, n die Wertigkeit dieser Ionen, R die Gaskonstante und C eine spezielle Konstante bezeichnet¹⁾. Dieses Voltapotential stellt im Gegensatz zu den bisher betrachteten Potentialen eine elektromotorische Kraft dar, es ist sowohl in der Voltaschen Säule als auch in den galvanischen Elementen wirksam. Die Differenzen zwischen den Voltapotentialen, die verschiedene Elektronenleiter in Berührung mit einem Bezugsionenleiter hervorrufen, gibt die Voltasche oder elektrochemische Spannungsreihe wieder.

Es ist verschiedentlich versucht worden, einen Zusammenhang zwischen dem Voltapotential einerseits und dem Kontaktpotential oder Galvanipotential andererseits herzustellen bzw. sogar das Voltapotential mit einem der beiden letzteren Potentiale zu identifizieren. So vergleicht Sommerfeld²⁾ die von ihm für verschiedene Metalle berechneten Galvanipotentiale mit der Stellung dieser Metalle in der Voltaschen Spannungsreihe, in der Erwartung, eine Übereinstimmung zu finden. Es ergibt sich jedoch zwischen den verglichenen Potentialwerten weder eine Übereinstimmung im Vorzeichen noch in der absoluten Größe, noch ist irgendeine Proportionalität feststellbar. Nach den Erörterungen in dieser Arbeit ist es auch wohl ohne weiteres klar, daß zwischen dem Voltapotential einerseits, das durch den Übergang der Ionen bestimmt wird, und dem Kontaktpotential bzw.

¹⁾ Siehe z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie 1926, S. 857. — ²⁾ A. Sommerfeld, Naturwiss. 15, 825, 1927.

Galvanipotential andererseits, die sich aus dem Übergang der Elektronen ergeben, weder eine Übereinstimmung noch irgendein unmittelbarer Zusammenhang bestehen kann.

Nachdem im vorhergehenden die einzelnen Potentiale definiert und gegeneinander abgegrenzt worden sind, soll noch kurz zu einer kürzlich erschienenen Arbeit von Krüger und Schulz¹⁾ Stellung genommen werden, in der das Vorhandensein des unter 2a) definierten Kontaktpotentials bezweifelt worden ist. Krüger und Schulz beziehen sich auf die thermodynamische Ableitung des Kontaktpotentials, das sie allerdings als Volta-Effekt bezeichnen. Nach ihrer Ansicht ist „die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und dem Vakuum (und die daraus sich ergebende Kontaktpotentialdifferenz zweier Metalle) nur dann durch den Elektronendampfdruck des Metalles bedingt, wenn sich das Metall bei sehr hoher Temperatur im glühenden Zustande befindet“. Bei der praktischen Ausführung der Kontaktpotentialmessung liegen jedoch die Zuleitungen von den beiden glühenden Metallen zum Meßinstrument auf Zimmertemperatur, so daß nach Krüger und Schulz „die ganze Anordnung einem an der Stelle der Glühtemperatur geöffneten Thermoelement entspricht“. Die thermoelektrische Kraft dieses Elementes soll gleich der eines geschlossenen Thermoelements aus denselben Metallen sein mit einer Temperaturdifferenz, die durch die betreffende Glühtemperatur und die Zimmertemperatur gegeben ist. Diese Thermokraft ist, wie Krüger und Schulz feststellen, auch bei 1000° Temperaturdifferenz nur in der Größenordnung von einigen Hundertstel Volt.

Krüger und Schulz folgern hieraus, daß Kontaktpotentiale in der Größe von einigen Volt nicht thermisch bedingt sein können, sondern auf das Vorhandensein einer Wasserhaut an der Oberfläche der Metalle zurückgeführt werden müssen. Insbesondere muß nach ihrer Ansicht das Vorhandensein einer solchen Wasserhaut dann angenommen werden, wenn bei Zimmertemperatur eine Kontaktpotentialdifferenz gemessen wird. Eine Bestätigung für diese Anschauung erblicken sie darin, daß die Metalle mit dem größten Elektronendampfdruck (der niedrigsten Austrittsarbeit) in der Voltaschen Spannungsreihe (von Krüger und Schulz ebenfalls als Voltaeffekt bezeichnet) nicht auf der positiven, sondern auf der negativen Seite zu finden sind.

Diese zu der für das Kontaktpotential gegebenen Ableitung in Widerspruch stehenden Anschauungen beruhen nach unserer Ansicht darauf, daß

¹⁾ F. Krüger u. W. Schulz, Ann. d. Phys. **26**, 308, 1936.

auch bei Krüger und Schulz der Begriff des Kontaktpotentials nicht scharf abgegrenzt wird. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß zwischen dem unter 2a) definierten Kontaktpotential, das nur von der Austrittsarbeit der Elektronen abhängt, und der Stellung eines Metalls in der elektrochemischen Spannungsreihe, die durch das unter 3) definierte Voltapotential und damit durch die Lösungstension seiner Ionen bestimmt ist, überhaupt kein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Somit erübrigt sich auch jede Gegenüberstellung dieser beiden Erscheinungen.

Ebenso wenig begründet ist der von Krüger und Schulz angestellte Vergleich zwischen einem Thermoelement einerseits und der von ihnen beschriebenen Meßanordnung für das Kontaktpotential andererseits, die anscheinend der bei Benutzung glühelektrischer Vorgänge (Anlaufstrom, Raumladungsstrom) verwandten Anordnung entsprechen soll. Es ist nämlich durchaus nicht das gleiche, ob man ein Thermoelement untersucht, bei dem die beiden Körper an der Glühstelle leitend miteinander verbunden sind, oder ob man, wie bei der Untersuchung von Kontaktpotentialen, eine Anordnung vor sich hat, bei der sich zwischen den glühenden Körpern noch das Vakuum befindet. Im ersteren Falle kann ein unserer Definition entsprechendes Kontaktpotential überhaupt nicht vorhanden sein.

Schließlich kann zu der Ansicht von Krüger und Schulz, daß, insbesondere bei Zimmertemperatur, wahrscheinlich wegen des Fehlens eines merklichen Elektronendampfdruckes, ein unserer Definition entsprechendes Kontaktpotential nicht vorhanden sein kann, nur auf die weiter oben durchgeführte Gegenüberstellung von quantentheoretischer und thermodynamischer Ableitung des Kontaktpotentials verwiesen werden. Dort wurde eindeutig gezeigt, daß gerade die von uns befürwortete quantentheoretische Ableitung im Gegensatz zur thermodynamischen Ableitung auch das Vorhandensein des Kontaktpotentials bei Zimmertemperatur fordert.

All diese Überlegungen zeigen, daß die von Krüger und Schulz erhobenen Einwände gegen das Vorhandensein eines Kontaktpotentials nicht stichhaltig sind, und es ist daher sicher, daß auch bei vollkommen reinen Leiteroberflächen und auch bei Zimmertemperatur ein Kontaktpotential, das gerade gleich der Differenz der Austrittsarbeiten ist, vorhanden sein muß. Natürlich können bei mit Wasserhäuten oder anderen Ionenleitern verunreinigten Leiteroberflächen das unter 2a) definierte Kontaktpotential und das unter 3) definierte Voltapotential gemeinsam vorhanden sein, jedoch bleibt, sobald man durch geeignete Maßnahmen die Leiteroberflächen von diesen Verunreinigungen befreit, nur das unter 2a) definierte Kontaktpotential übrig.

Praktisch besteht an dem Vorhandensein eines Kontaktpotentials zwischen zwei beliebigen Elektronenleitern im Vakuum schon deshalb kaum ein Zweifel, weil man mit diesem Kontaktpotential eine Reihe von Erscheinungen in Empfänger- und Senderöhren widerspruchlos erklären kann. Außerdem beweist ein verhältnismäßig einfach durchzuführender Versuch, daß das Vorhandensein des Kontaktpotentials auch experimentell gezeigt werden kann.

II. Experimenteller Nachweis des Vorhandenseins eines Kontaktpotentials zwischen zwei reinen Elektronenleiteroberflächen.

In der oben erwähnten Arbeit haben Krüger und Schulz¹⁾ versucht, durch Messungen des Kontaktpotentials zwischen zwei Elektronenleitern nachzuweisen, daß dieses verschwindet, wenn die von ihnen angenommene, auf den Leitern befindliche Wasserhaut beseitigt wird. Als Meßmethode wurde von Krüger und Schulz die lichtelektrische Sättigungsstrommethode verwendet, bei der das Kontaktpotential aus dem Knickpunkt der lichtelektrischen Kennlinie bestimmt wird²⁾, und zwar wurde zwischen einer aus verschiedenen Metallen bestehenden Folie als Kathode und einem Platinzylinder als Anode gemessen. Die beiden Elektroden wurden in eine Zelle aus Quarzglas eingeschmolzen, die mittels einer Pumpanordnung evakuiert und anschließend bei 600⁰ C entgast wurde. Die Messungen wurden bei kalten Elektroden vorgenommen, während die Meßzelle sich an der Pumpe befand. Aus der Tatsache, daß das Kontaktpotential bei ihren Messungen nach längerem Glühen von Kathode und Anode verschwindet, schließen Krüger und Schulz, daß das Vorhandensein des Kontaktpotentials an das Vorhandensein einer Wasserhaut gebunden ist und daß diese Wasserhaut durch das Glühen der beiden Elektroden entfernt wird. Krüger und Schulz sehen hierin eine Bestätigung ihrer im Abschnitt I besprochenen Ansicht, wonach bei reinen wasserhautfreien Metalloberflächen kein Kontaktpotential vorhanden ist.

Nach unserer Ansicht besteht der Hauptnachteil der Versuchsanordnung von Krüger und Schulz darin, daß die zur Messung benutzten Metallelektroden auch beim Glühen einander dicht gegenüberstehen, so daß wahrscheinlich die zu Anfang auf den Elektroden befindlichen Unreinheiten immer von einem Metall auf das andere dampfen. Infolgedessen wird man zum Schluß gleichmäßig verunreinigte Oberflächen erhalten, zwischen denen

¹⁾ F. Krüger u. W. Schulz, Ann. d. Phys. **26**, 308, 1936. — ²⁾ Vgl. z. B. H. Gericke, Phys. ZS. **37**, 327, 1936.

dann kein Kontaktpotential mehr besteht; da die reinen Oberflächen sehr empfindlich sind, genügen hierfür schon kleinste Mengen Unreinheit, die sich auf dem Metall niederschlagen¹⁾. Außerdem scheint es uns zweckmäßig

zu sein, für einen solchen Versuch nur Metalle mit möglichst niedrigem Dampfdruck und geringem Gasgehalt zu benutzen (W, Ta), damit die Reinigung der Metalle bei möglichst hohen Temperaturen möglichst gut vorgenommen werden kann (es sind sicherlich nicht nur Wasserhäute als Verunreinigungen vorhanden).

Bei dem von uns durchgeführten Versuch, mit dem experimentell nachgewiesen werden soll, daß bei wasserhautfreien reinen Metallen, und zwar auch bei Zimmertemperatur, doch ein Kontaktpotential vorhanden ist, sollen die Fehlerquellen des Versuchs von Krüger und Schulz vermieden werden, ohne daß dabei auf die Vorteile der von ihnen gewählten Anordnung, wie z. B. kleine, gut glühbare Metallteile, verzichtet wird. Der von

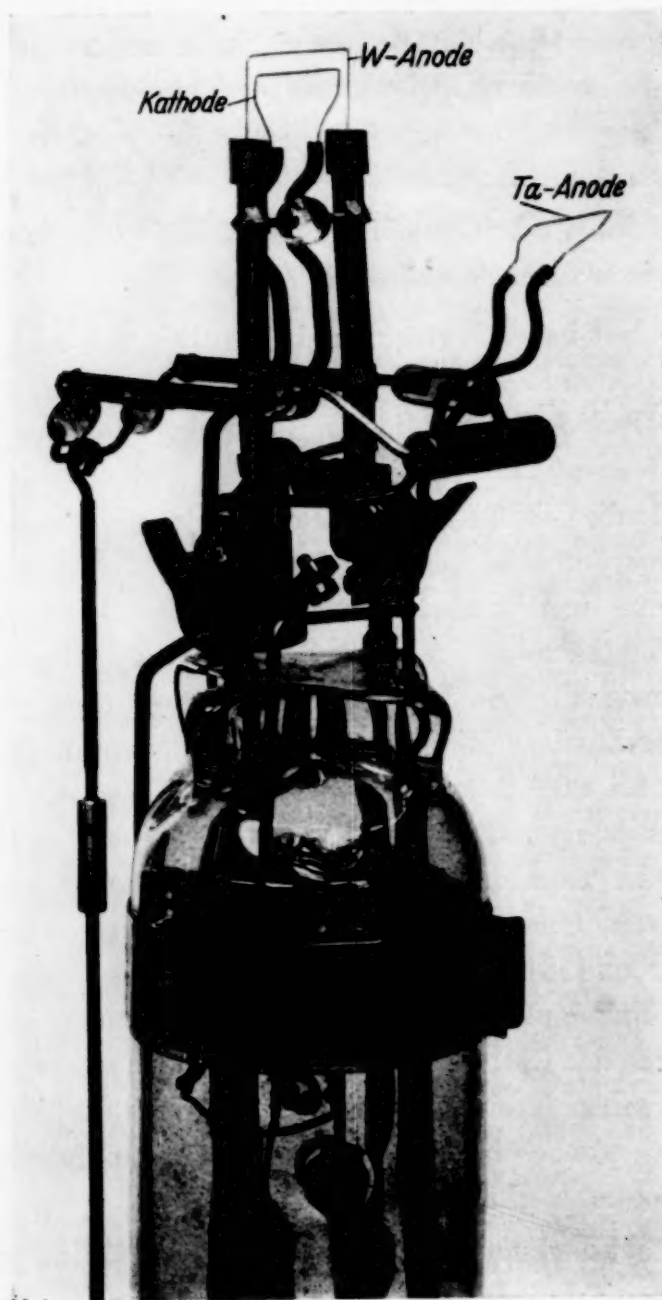


Fig. 2. Versuchsanordnung.

uns durchgeführte Versuch beruht auf der Tatsache, daß, wie bewiesen wurde²⁾, die Lage einer Kennlinie unabhängig von der Größe

¹⁾ Die gleiche Ansicht vertritt auch E. Perucca, *Il Nuova Cimento* 1937, S. 310. — ²⁾ Die für diesen Beweis erforderlichen Rechnungen erscheinen demnächst in der *ZS. f. techn. Phys.*

der Kathodenaustrittsarbeit ist und bei gegebenen Röhrenabmessungen und konstanter Kathodentemperatur nur durch die Lage der Anodenaustrittsarbeit bestimmt ist. Wird daher, wie bei dem zu beschreibenden Versuch, die Raumladungskennlinie zweimal mit ein und derselben Kathode aufgenommen, einmal gegen reines Wolfram, das andere Mal gegen reines Tantal als Anode, so folgt aus dieser Tatsache ohne weiteres, daß eine etwa gemessene Verschiebung der beiden Kennlinien gegeneinander nur durch eine Verschiedenheit der Anodenaustrittsarbeiten bedingt sein kann; die gemessene Verschiebung ergibt unmittelbar, unabhängig vom jeweiligen Zustand der Kathode, die Differenz der beiden Austrittsarbeiten, d. h. das Kontaktpotential.

In der von uns gewählten Anordnung (siehe Fig. 2) dienten als Anode je ein Wolfram- und Tantaldraht von 0,3 mm Durchmesser, die durch direkten Stromdurchgang gegläht und dabei gereinigt werden konnten. Beide Anoden waren auf einem Kreisbogen im Abstand von 45° angeordnet, und beim Aufbau wurde sehr sorgfältig darauf geachtet, daß Abstand und Lage zum Kreismittelpunkt und zu einer durch den Mittelpunkt gehenden Achse sehr genau gleich gemacht wurden, damit für beide Messungen die geometrischen Abmessungen und damit die Steilheit der Kennlinie möglichst übereinstimmende Werte hat. Die erwähnte Achse diente gleichzeitig als Drehachse für die Kathode, die so drehbar angeordnet war, daß sie einmal über die eine, einmal über die andere Anode gestellt werden konnte. Das Heben und Senken der Kathode geschah durch elektromagnetisches Bewegen eines Eisenkerns. Ein Anschlag sorgte dafür, daß die Kathode jedesmal die gleiche Lage einnahm. Als Kathode wurde ebenfalls ein Wolframdraht von 0,3 mm Durchmesser, der mit etwa 5,5 Amp. auf etwa 2100°K geheizt wurde, verwendet. Die Einstellung auf konstante Kathodentemperatur erfolgte durch Messung des Emissionsstromes bei hoher Anodenspannung (220 Volt), der ein sehr empfindliches Maß für die Kathodentemperatur ist. Eine weitere Bedingung war, daß während der ganzen Messung die Kathode so weit eingebrannt sein mußte, daß keine Heizspannungsänderung auftrat, die eine Änderung der Kennlinienlage bewirkt haben würde.

Der gesamte Aufbau wurde in einen Hartglaskolben eingeschmolzen, der an eine mit einer dreistufigen Stahldiffusionspumpe von Leybold versehene Pumpanordnung angesetzt wurde. Nach dem Evakuieren wurde der Kolben etwa 12 Stunden bei 500°C abgeheizt; anschließend wurden die drei Drähte hochgeglüht, und zwar wurden sie, damit hierbei möglichst hohe Temperaturen erreicht werden konnten, nach längerem Glühen bei etwa 2700°K bzw. 2400°K noch mehrmals schnell abgeblitzt. Nachdem

noch ein Magnesiumgetter verdampft worden war, das einen erheblichen Teil der Kolbenoberfläche in der Nähe des Fußes bedeckte, wurde die Röhre für die Messung abgezogen. Da man erfahrungsgemäß mit einem solchen Getter ein erheblich besseres Vakuum als mit den besten Diffusionspumpen erreicht, so waren sicherlich die vakuumtechnischen Vorbedingungen bei unseren Versuchen besser als bei denen von Krüger und Schulz, die, wie erwähnt, ihre Messungen von einer an der Pumpe befindlichen Röhre durchführten. Der Vorteil der um 100° höheren Abheiztemperatur, der bei Krüger und Schulz durch die Verwendung einer Quarzröhre ermöglicht wird, wird durch die Benutzung einer abgezogenen Röhre mit Getter sicherlich mehr als ausgeglichen. Da Krüger und Schulz annehmen, daß bei ihrer Röhre keine Wasserhäute mehr auf den kalten Metallteilen vorhanden sind, so kann also ein solcher Einwand sicherlich auch nicht gegen die von uns benutzte Röhre erhoben werden.

Bei der Messung wurde jeweils die Kennlinie gegen die kalte Anode gemessen, danach die auf Betriebstemperatur befindliche Kathode zwischen die beiden Anoden gestellt, die zur Messung dienende Anode sehr hoch geglüht, die Kathode zurückgeklappt und darauf wieder die Kennlinie gemessen. Die Glühtemperatur wurde für Wolfram von 3000° K, für Tantal von 2700° K an ständig gesteigert, bis dicht unter den Schmelzpunkt der beiden Metalle. Durch die gewählte Anordnung war ein gegenseitiges Bedampfen der Metalle verhindert, so daß man wirklich saubere Oberflächen erzielte.

Trotz des sehr sorgfältigen Aufbaues waren die Abstände nicht vollkommen gleich, wahrscheinlich, da die Drähte beim Hochglühen doch noch etwas die Form geändert hatten. Infolgedessen hatten die beiden Kennlinien eine etwas verschiedene Steilheit. Bei gleichem spezifischen Strom J besteht dann die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= Z_1 \left[E_1 - \varphi_{A_1} + \frac{kT}{\varepsilon} (\ln A + 2 \ln T - \ln J) \right]^{3/2}, \\ J_2 &= Z_2 \left[E_2 - \varphi_{A_2} + \frac{kT}{\varepsilon} (\ln A + 2 \ln T - \ln J) \right]^{3/2*}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

wobei die Indizes 1 und 2 sich auf die beiden verschiedenen Anoden beziehen und E_1 bzw. E_2 die angelegten Anodenspannungen bezeichnen. Aus dieser Gleichung folgt:

$$\begin{aligned} Z_1^{2/3} (E_1 - E_2) &= Z_1^{2/3} (\varphi_{A_1} - \varphi_{A_2}) \\ &+ (Z_2^{2/3} - Z_1^{2/3}) \left[E_2 - \varphi_{A_2} + \frac{kT}{\varepsilon} (\ln A + 2 \ln T - \ln J) \right]. \end{aligned}$$

*) Vgl. ZS. f. techn. Phys. I. c.

Führt man nun wieder den spezifischen Strom J ein, so ergibt sich:

$$E_1 - E_2 = \psi_{A_1} - \psi_{A_2} + \frac{Z_2^{2/3} - Z_1^{2/3}}{Z_1^{2/3} \cdot Z_2^{2/3}} \cdot J^{2/3}. \quad (17)$$

Bestimmt man also für verschiedene Ströme den Unterschied der zugehörigen Anodenspannungen ($E_1 - E_2$) und trägt diese Werte über dem Strom auf, so erhält man daraus durch Extrapolation auf $J = 0$ den Wert $\psi_{A_1} - \psi_{A_2}$, d. h. das gesuchte Kontaktpotential. Die Extrapolation läßt sich recht genau durchführen. Als Kontrolle wurde gezeigt, daß die Werte von $\log(E_1 - E_2 - \psi_{A_1} + \psi_{A_2})$ gegen $\log J$ aufgetragen, recht genau auf einer Geraden lagen.

In Fig. 3 ist ein Paar dieser von uns erhaltenen Kurven dargestellt. Die Auswertung der gemessenen Kurven ergab als mittleren

Wert des Kontaktpotentials zwischen Tantal und Wolfram den Wert 0,49 Volt, der auch durch Glühen der Drähte bis dicht an den Schmelzpunkt heran nicht zu verkleinern und schon gar nicht zum Verschwinden zu bringen war.

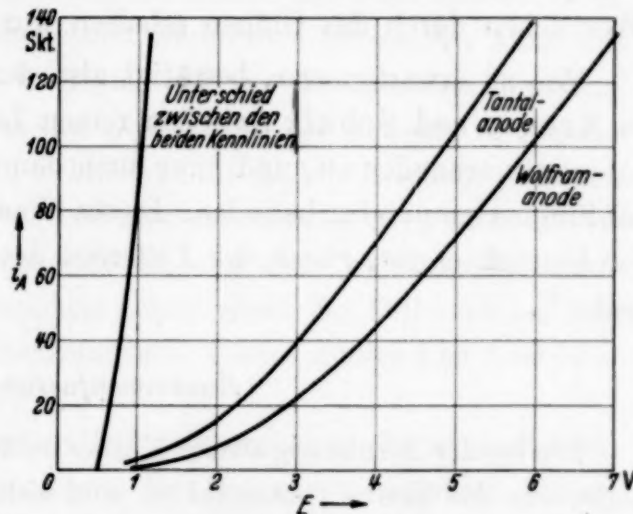


Fig. 3. Raumladungskennlinien gegen eine Tantal- und eine Wolframanode.

Tabelle 1. Austrittsarbeiten von reinem Tantal und reinem Wolfram.

Austrittsarbeit von Tantal:		Austrittsarbeit von Wolfram	
ψ in Volt	gemessen von	ψ in Volt	gemessen von
4,10	A. B. Cardwell, Phys. Rev. 47 , 628, 1935.	4,55	M. C. Johnson u. F. A. Vick, Proc. Roy. Soc. London (A) 158 , 35, 1934.
4,12	H. C. Rentschler, D. E. Henry u. K. O. Smith, Rev. Sci. Instr. 3 , 794, 1932.	4,63	H. B. Waldin u. L. V. Whitney, Phys. Rev. 50 , 735, 1936.
4,15	A. B. Cardwell, Phys. Rev. 38 , 2041, 1931.	4,73	W. B. Nottingham, Phys. Rev. 49 , 78, 1936.
4,12	Mittelwert	4,60	H. C. Rentschler, D. E. Henry u. K. O. Smith, Rev. Sci. Instr. 3 , 794 1932.
Differenz der Mittelwerte: 0,49 Volt		4,54	A. H. Warner, Phys. Rev. 38 , 1871, 1931.
		4,61	Mittelwert

Um einen Vergleich mit anderweitig gefundenen Werten zu haben, sind in der Tabelle 1 eine Reihe von Austrittsarbeitswerten angeführt, wie sie bei neueren Messungen gefunden worden sind. Wie man sieht, schwanken die für Tantal und Wolfram von verschiedenen Verfassern gefundenen Werte um etwa $\pm 0,1$ Volt, so daß die Übereinstimmung des von uns gefundenen Wertes mit dem Mittelwert aller Messungen als sehr gut zu bezeichnen ist. Dies spricht ebenfalls dafür, daß wirklich reine Oberflächen durch das Glühen erhalten wurden.

Wie zu erwarten war, bestätigt also der Versuch, daß im Gegensatz zu Krüger und Schulz zwischen reinen Leiteroberflächen ein Kontaktpotential vorhanden ist, und zwar auch dann, wenn die beiden Leiter sich auf Zimmertemperatur befinden. Dieses Kontaktpotential ist, wie ebenfalls der Versuch ergibt, gleich der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Leiter¹⁾.

Zusammenfassung.

Die bei der Berührung zweier Körper entstehenden Potentialdifferenzen, deren eine das Kontaktpotential ist, sind bisher nicht genügend voneinander abgegrenzt worden. Um eine solche Abgrenzung zu ermöglichen, wird in der vorliegenden Arbeit für jede der praktisch interessierenden Berührungen die zugehörige Potentialdifferenz genau definiert und ihr eine eindeutige Bezeichnung zugeordnet. Die so voneinander abgegrenzten Potentialdifferenzen sind das Galvanipotential, das Kontaktpotential, das Aufladungspotential und das Voltapotential. Für jedes dieser Potentiale wird eine Gleichung angegeben, mit deren Hilfe das betreffende Potential aus gewissen physikalischen Größen berechnet werden kann. Beim Kontaktpotential wird insbesondere auch auf die Ableitung der zugehörigen Gleichung eingegangen und gezeigt, daß die quantentheoretische Ableitung die allgemeinste ist, da diese unabhängig von der Temperatur der betreffenden Körper und von ihrer geometrischen Form gilt. Insbesondere fordert diese quantentheoretische Ableitung auch dann das Vorhandensein des Kontaktpotentials, wenn die beiden Körper sich nicht auf Glüh-temperatur, sondern auf Zimmertemperatur befinden. Schließlich wird noch auf eine kürzlich veröffentlichte Arbeit eingegangen, in der das Vorhandensein des Kontaktpotentials bezweifelt worden ist. Die in der betreffenden Arbeit gegen das Kontaktpotential vorgebrachten theoretischen Einwände be-

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur: Diese Tatsache konnte inzwischen auch von W. Heinze, ZS. f. Phys. **109**, 459, 1938, bestätigt werden.

ruhen, wie nachgewiesen wird, vor allem darauf, daß auch in dieser Arbeit der Begriff des Kontaktpotentials nicht scharf genug von verwandten Erscheinungen abgegrenzt wird.

Zum experimentellen Beweis für das Vorhandensein des Kontaktpotentials wird eine Röhre benutzt, bei der von einem Wolframdraht als Kathode die Raumladungskennlinie sowohl gegen einen zweiten Wolframdraht als auch gegen einen Tantaldraht als Anode gemessen werden kann. Aus der Lage der beiden so gemessenen Kennlinien zueinander kann das Kontaktpotential zwischen der Wolfram- und der Tantalnode bestimmt werden. Es ergibt sich, daß auch dann, wenn vor der Messung die beiden Drahtanoden bis nahe unter den Schmelzpunkt geglüht werden, zwischen den beiden auf Zimmertemperatur befindlichen Anoden ein von Null verschiedenes Kontaktpotential vorhanden ist, und zwar ist dieses Kontaktpotential innerhalb der Meßgenauigkeit genau gleich der Differenz aus den von verschiedenen Autoren für Wolfram bzw. Tantal gemessenen Austrittsarbeiten.

Diese Arbeit wurde im Dezember 1937 abgeschlossen. Sie ist im Osram-Röhrenwerk im Rahmen der von Herrn Dr. Heinze veranlaßten Untersuchungen über das Kontaktpotential durchgeführt worden.

(Mitteilung aus dem Versuchslaboratorium der Osram G. m. b. H.,
Komm.-Ges., Werk A.)

Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Aktivierung von Oxydkathoden.

Von W. Heinze und S. Wagener.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1938.)

Es wird die bei der Aktivierung von Oxydkathoden eintretende Änderung der Elektronenaustrittsarbeit gemessen. Die Messungen ergeben, daß das Anwachsen der Emission bei der Aktivierung lediglich durch eine Abnahme der Austrittsarbeit verursacht wird. Der Emissionsmechanismus läßt sich am vollkommensten durch die in Analogie zu reinen Metallen aufgestellte Emissionsgleichung $i_s = A \cdot T^2 e^{-\psi_0/kT}$ wiedergeben, in der sich die Austrittsarbeit ψ_0 aus einer äußeren und einer inneren Austrittsarbeit zusammensetzt. Vermutlich ändert sich bei der Aktivierung nur die innere Austrittsarbeit.

1. Aufgabenstellung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ (im folgenden als I zitiert) wurde die bei der Aktivierung von Oxydkathoden eintretende Emissionsänderung mit der durch elektronenmikroskopische Abbildung ermittelten Änderung der wirksamen emittierenden Oberfläche verglichen. Es ergab sich, daß nur der im ersten Beginn der Aktivierung auftretende Emissionsanstieg durch eine Vergrößerung der wirksamen emittierenden Oberfläche erklärt werden kann, daß dagegen im weiteren Verlauf der Aktivierung, gleichgültig, ob diese durch reines Glühen oder Glühen mit Emissionsbelastung vorgenommen wird, trotz des dabei auch weiter stattfindenden beträchtlichen Emissionsanstieges, die Größe und Verteilung der auf den Elektronenbildern sichtbaren Emissionszentren sich nur verhältnismäßig wenig ändern, d. h. daß also während dieses weiteren Aktivierungsverlaufes die Emission an allen Stellen der Kathode gleichmäßig stark zunimmt. Die Entscheidung darüber, ob diese Emissionszunahme auf eine Verringerung der Elektronenaustrittsarbeit oder aber auf eine Vergrößerung der Mengenkonzstante zurückzuführen ist, kann mittels der Elektronenbilder allein nicht getroffen werden²⁾, vielmehr muß zu diesem Zweck die während der Aktivierung

¹⁾ W. Heinze u. S. Wagener, ZS. f. techn. Phys. 17, 645, 1936. —

²⁾ Hierauf hat inzwischen auch de Boer hingewiesen (I. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen 1937, S. 284). Es liegt jedoch bei der Stellungnahme Prof. de Boers zu unseren in der ZS. f. techn. Phys. mitgeteilten Schlußfolgerungen ein Mißverständnis vor, da diese Schlußfolgerungen sich auf die gesamten auf der Physikertagung 1936 in Salzbrunn mitgeteilten Versuchsergebnisse bezogen, unter denen sich auch bereits ein Teil der im folgenden veröffentlichten Austrittsarbeitsmessungen befand.

eintretende Änderung der Austrittsarbeit gemessen und mit der gleichzeitig eintretenden Emissionsänderung verglichen werden. Über diese Messungen und die daraus sich in bezug auf die Emissionsgleichung ergebenden Folgerungen soll in dieser Arbeit berichtet werden.

Über dieselbe Fragestellung liegen zwar schon Untersuchungen von Espe¹⁾ und Detels²⁾ vor, indessen erschien eine Nachprüfung deswegen als notwendig, weil einmal die beiden Verfasser einander widersprechende Ergebnisse finden, insofern als Espe nur eine Veränderung der wirksamen Oberfläche bei unverändert bleibender Austrittsarbeit, Detels dagegen eine Veränderung beider Größen feststellt, und weil andererseits die von den beiden Verfassern angewendete Meßmethode für den vorliegenden Zweck wenig geeignet zu sein scheint. In beiden Arbeiten wird nämlich die Temperaturabhängigkeit der Emission bei verschiedenen Aktivierungszuständen gemessen und daraus unter Benutzung der Richardsonschen Emissionsgleichung auf die Veränderung der Austrittsarbeit bzw. der wirksamen Oberfläche geschlossen. Nun stößt jedoch die Anwendung dieser Gleichung zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Oxydkathoden auf eine Reihe von insbesondere mit der Temperatur und Feldstärkenabhängigkeit der Austrittsarbeit zusammenhängenden, an anderer Stelle³⁾ ausführlich besprochenen Schwierigkeiten. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten erfolgte in der vorliegenden Arbeit die Ermittlung der Austrittsarbeit mittels Kontaktpotentialmessungen.

2. Die Meßmethode.

Die Meßmethode beruht grundsätzlich auf der einwandfrei sichergestellten^{4, 5)} Beziehung, daß das Kontaktpotential zwischen zwei Elektronenleitern gleich der Differenz ihrer glühelektrischen Austrittsarbeiten ist, so daß also bei unveränderter Austrittsarbeit des einen Leiters die Austrittsarbeitsänderung des anderen festgestellt werden kann. Für das anzuwendende Meßverfahren ist es von Wichtigkeit, daß bei Oxydkathoden zwischen verschiedenen Stellen der Kathode erhebliche Austrittsarbeitsunterschiede vorhanden sein können, und daß daher aus der Kontaktpotentialmessung ein Mittelwert der Austrittsarbeit erhalten wird. In welchem Maße dieser Mittelwert durch die größten und kleinsten Austrittsarbeitswerte beeinflusst wird, hängt von dem benutzten Meßverfahren ab.

¹⁾ W. Espe, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns 5, H. 3, 29, 1927.

— ²⁾ F. Detels, ZS. f. Hochfrequenztechn. 30, 10, 52, 1927. — ³⁾ W. Heinze, Ann. d. Phys. 16, 41, 1933. — ⁴⁾ W. Heinze, ZS. f. Phys. 109, 459, 1938. — ⁵⁾ B. Gysae u. S. Wagener, Zur Frage des Kontaktpotentials, siehe ZS. f. Phys. 110, 145, 1938.

Bei der Kontaktpotentialbestimmung aus der Kennlinienverschiebung in einer Zweielektrodenröhre würde bei Verwendung des Oxyds als Anode, falls die Austrittsarbeitsunterschiede auf dem Oxyd nicht die Größe der Anodenspannung erreichen, ebenso wie bei der Thomson-Methode das arithmetische Mittel über alle zu den verschiedenen Stellen gehörenden Austrittsarbeiten in das Kontaktpotential eingehen. Im Gegensatz dazu werden, falls das Oxyd als Kathode dient, die Stellen mit der niedrigsten Austrittsarbeit wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Emission von der Austrittsarbeit einen unverhältnismäßig viel größeren Teil des gesamten Emissionsstromes liefern als die Stellen mit höherer Austrittsarbeit. In diesem Falle werden daher auch bei dem in das Kontaktpotential eingehenden Mittelwert, im Gegensatz zu einer von Compton und Langmuir¹⁾ ganz allgemein ausgesprochenen Behauptung, die Stellen mit der niedrigeren Austrittsarbeit ein erheblich größeres Gewicht besitzen.

Das einzige Verfahren zur Kontaktpotentialbestimmung, bei dem das Oxyd als Kathode benutzt werden kann, ist das von Germer²⁾ bzw. Rothe³⁾ angegebene, bei dem das Kontaktpotential aus dem Schnittpunkt der Anlauf- und Sättigungsstromkurve ermittelt wird. In diesem Falle ist, wie im folgenden gezeigt werden wird, auch bei ungleichmäßig emittierender Kathode der in das Kontaktpotential eingehende Austritts-arbeitsmittelwert identisch mit der in die Emissionsgleichung einzuführenden „mittleren Austrittsarbeit“.

a) *Definition der „mittleren Austrittsarbeit“.* Um zu einer Definition dieser mittleren Austrittsarbeit zu gelangen, wird man bei ungleichmäßigen Kathoden zunächst die Emissionsgleichung für jedes Flächenelement dx, dy gesondert aufstellen. Der von diesem Flächenelement emittierte Sättigungsstrom ergibt sich dann, wenn der Allgemeinheit wegen auch noch die Mengenkongstante $\mathfrak{A}(x, y)$ als veränderlich angenommen wird, zu:

$$di_s(x, y) = \mathfrak{A}(x, y) T^2 e^{-\frac{\varepsilon \psi_k^*(x, y)}{kT}} dx dy. \quad (1)$$

Dabei ist $\psi_k^*(x, y)$ die effektive Austrittsarbeit bei der betreffenden Feldstärke, die sich in bekannter Weise⁴⁾ durch das infolge der Überlagerung von äußerem Feld, Bildkraftfeld und den bei fremdstoffbedeckten Kathoden außerdem noch vorhandenen Oberflächenfeldern entstehende Miniumpotential von der Austrittsarbeit ψ_k bei der Feldstärke Null unterscheidet.

¹⁾ K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 144, 1930. —

²⁾ L. H. Germer, Phys. Rev. **25**, 795, 1925. — ³⁾ H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925. — ⁴⁾ Schottky-Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII₂, 257, 1928.

Der gesamte von der Kathode emittierte Sättigungsstrom ergibt sich hieraus durch Integration über die ganze Oberfläche zu:

$$i_s = T^2 \iint \mathfrak{A}(x, y) e^{-\frac{\varepsilon \psi_k^*(x, y)}{k T}} dx dy. \quad (2)$$

Die dieser Kathode entsprechende mittlere Austrittsarbeit $\bar{\psi}_k^*$ wird man zweckmäßigerweise so definieren, daß durch sie die Emissionsgleichung erfüllt ist und wird also setzen:

$$i_s = \iint \mathfrak{A}(x, y) dx dy T^2 e^{-\frac{\varepsilon \bar{\psi}_k^*}{k T}}. \quad (3)$$

Dann ist die mittlere Austrittsarbeit unter Benutzung des durch (2) angegebenen Wertes von i_s definiert durch:

$$\bar{\psi}_k^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon} \ln \frac{\iint \mathfrak{A}(x, y) dx dy}{\iint \mathfrak{A}(x, y) e^{-\frac{\varepsilon \psi_k^*(x, y)}{k T}} dx dy}. \quad (4)$$

$\bar{\psi}_k^*$ ist also von der Temperatur abhängig, so daß nur in einem kleinen Temperaturintervall mit einem festen Wert von $\bar{\psi}_k^*$ gerechnet werden darf.

b) Die bei dem Schnittpunktsverfahren in das Kontaktpotential eingehende Austrittsarbeit. Um den bei dem Schnittpunktsverfahren in das Kontaktpotential eingehenden Wert der mittleren Austrittsarbeit zu erhalten, sei der Einfachheit wegen die aus zwei ebenen unendlich ausgedehnten, einander parallelen Platten bestehende Anordnung betrachtet. Der von einem Flächenelement $dx dy$ ausgehende Anlaufstrom ist dann gegeben durch das Anlaufstromgesetz¹⁾:

$$di(x, y) = di_s(x, y) e^{\frac{U(x, y)}{E_0}}. \quad (5)$$

Dabei ist U die Gegenspannung, die sich aus der von außen angelegten Spannung E und dem Kontaktpotential zusammensetzt. Dieses ist wiederum gegeben durch die Differenz der Austrittsarbeit $\psi_k^*(x, y)$ der betreffenden Kathodenstelle (x, y) und der Anodenaustrittsarbeit ψ_A . Also wird mit

$E_0 = \frac{k T}{\varepsilon}$ und unter Benutzung des aus Gleichung (1) sich ergebenden

Wertes für den Sättigungsstrom $di_s(x, y)$:

$$di(x, y) = \mathfrak{A}(x, y) T^2 e^{\frac{\varepsilon (E - \psi_A)}{k T}} dx dy. \quad (6)$$

¹⁾ Schottky-Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII., 234, 1928.

Den gesamten Anlaufstrom der Oxydkathode erhält man durch Integration über die gesamte Oberfläche zu:

$$i = \iint \mathfrak{A}(x, y) dx dy T^2 e^{\frac{\varepsilon(E - \psi_A)}{kT}}, \quad (7)$$

und nach Logarithmierung zu:

$$\ln i = \frac{\varepsilon}{kT} (E - \psi_A) + \ln \iint \mathfrak{A}(x, y) dx dy + 2 \ln T. \quad (7a)$$

Man erkennt daraus, daß der Anlaufstrom von der Kathodenaustrittsarbeit überhaupt nicht beeinflusst wird¹⁾ und daß die Darstellung des Logarithmus des Anlaufstromes über der Gegenspannung unabhängig von der Größe der auf der Kathode vorhandenen Austrittsleistungsunterschiede eine Gerade ergibt.

Bei der vorstehenden Rechnung werden bei der Addition der von den einzelnen Flächenelementen ausgehenden Anlaufströme nur die Normalkomponenten der Elektronengeschwindigkeiten berücksichtigt. Seine Berechtigung findet dieses Verfahren durch den in anderem Zusammenhang experimentell geführten Nachweis²⁾, daß bei gleichmäßig mit Oxyd bedeckten Kathoden ein Einfluß der dann noch vorhandenen Ungleichmäßigkeiten auf die Form der Anlaufstromkurve innerhalb der Meßgenauigkeit nicht vorhanden ist, offenbar, weil die durch die Oberflächenfelder hervorgerufenen Potentialungleichmäßigkeiten viel zu klein sind, um störend wirken zu können.

Bei dem Schnittpunktsverfahren wird nun die gefundene Anlaufstromgerade mit der Sättigungsstromkurve zum Schnitt gebracht, und es liefert dann die Abszisse E des Schnittpunktes das Kontaktpotential. Im vorliegenden Falle muß also in Gleichung (7) $i = i_s$ gesetzt und für i_s der sich aus Gleichung (2) ergebende Wert eingeführt werden. Für die Spannung E wird dann erhalten:

$$E = \psi_A - \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{\iint \mathfrak{A}(x, y) dx dy}{\iint \mathfrak{A}(x, y) e^{-\frac{\varepsilon \psi_k^*(x, y)}{kT}} dx dy}. \quad (8)$$

Der Vergleich mit Gleichung (4) zeigt, daß die in das so bestimmte Kontaktpotential

$$E = \psi_A - \bar{\psi}_k^* \quad (9)$$

eingehende Austrittsarbeit $\bar{\psi}_k^*$ mit der mittels der Emissionsgleichung definierten „mittleren Austrittsarbeit“ identisch wird.

¹⁾ Vgl. auch C. Davisson, Phys. Rev. **23**, 299, 1934. — ²⁾ W. Heinze u. W. Hass, ZS. f. techn. Phys. **19**, 166, 1938.

Was schließlich noch den Einfluß der äußeren Feldstärke anbelangt, so kann dieser bei reinen Metallen dadurch berücksichtigt werden, daß mittels der von Schottky angegebenen Beziehung der Sättigungsstrom über der Wurzel auf der Spannung aufgetragen wird. Der so extrapolierte Sättigungsstrom liefert dann im Schnitt mit dem Anlaufstrom das der Austrittsarbeit bei der äußeren Feldstärke Null entsprechende Kontaktpotential. Bei fremdstoffbedeckten Kathoden ist die Schottky-Beziehung im allgemeinen nicht erfüllt, jedoch ergibt sich empirisch, daß bei hinreichend tiefen Kathodentemperaturen der Sättigungsstromverlauf innerhalb der Meßgenauigkeit durch diese Beziehung dargestellt werden kann, so daß unter dieser Voraussetzung auch bei Oxydkathoden das der Austrittsarbeit bei der äußeren Feldstärke Null entsprechende Kontaktpotential gefunden wird. Wird also die Kontaktpotentialmessung bei unveränderter, genügend tiefer Kathodentemperatur vorgenommen, so kann durch die oben erwähnte Temperatur- und Feldstärkenabhängigkeit der Austrittsarbeit von Oxyden das Ergebnis nicht gefälscht werden.

3. Die Versuchsanordnung.

Da als Kathoden mittelbar geheizte technische Oxydkathoden verwendet werden sollen, wurde eine zylindrische Versuchsanordnung gewählt. Die gewählte Anordnung (vgl. Fig. 1) ähnelt der früher¹⁾ beschriebenen, nur daß sich natürlich an Stelle des einen Drahtes die Oxydkathode K befand. Die vorhandene zweite Kathode W wurde benutzt, um bei der gemäß Gleichung (9) vorzunehmenden Austrittsarbeitsbestimmung durch eine zweite Kontaktpotentialmessung die zunächst unbekannte Anodenaustrittsarbeit zu bestimmen. Gleichzeitig bot sich dadurch bei Verwendung eines Wolframdrahtes für W die Möglichkeit, die Austrittsarbeit dieser Kathode durch Aufnahme der Richardsonschen Geraden zu bestimmen, wodurch dann auch die Austrittsarbeit des Oxydes zahlenmäßig bekannt ist. In der in Fig. 1 schematisch wiedergegebenen Anordnung stellt A_H eine Hilfsanode dar, die als Anode bei der Aktivierung des Oxydes diente. Dadurch wurden Verschiedenheiten des Kontaktpotentials der einzelnen Anodenteile gegen die Kathode und gegeneinander vermieden, und es wurde ein vollkommen homogenes Feld erzielt.

Voraussetzung für die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse war, daß während der gesamten Meßreihe die Austrittsarbeit des Wolframs unverändert blieb. Diese Unveränderlichkeit, die, wie sich zeigte, dadurch

¹⁾ W. Heinze, ZS. f. Phys. 109, 459, 1938.

zu erhalten war, daß vor Beginn jeder Messung der Wolframdraht durch kräftiges Glühen gesäubert wurde, wurde durch wiederholte Aufnahme der Richardsonschen Geraden während der Meßreihe nachgeprüft.

Das Pumpen der Röhren, die in abgeschmolzenem Zustand untersucht wurden, geschah unter Anwendung aller bekannten Maßnahmen, welche die Erzielung eines möglichst guten Vakuums sichern. Insbesondere wurden zu diesem Zwecke die Anoden mittels Hochfrequenzglühung kräftig entgast und die Röhren mit Magnesium gegettert. Die Umwandlung des als Ausgangsstoff verwendeten Erdalkalicarbonats in das Oxyd erfolgt im allgemeinen durch stufenweises Glühen (1 Min. bei 725°C , 1 Min. bei 800°C , 30 Min. bei 870°C und 2 Stunden bei 970°C) auf der Pumpe. Infolge dieses verhältnismäßig hohen Glühens trat zwar ein Teil des Emissionsanstieges schon während des Pumpens auf, dies

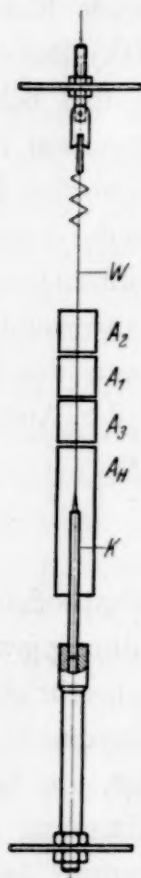


Fig. 1. Meßanordnung (schematisch).
K Oxydkathode, W Wolframdraht, A₁ Meßanode, A₂ A₃ Schutzanoden, A_H Hilfsanode.

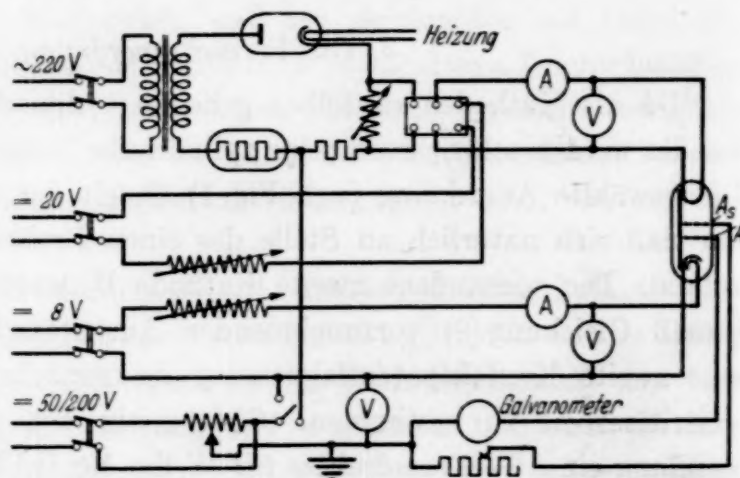


Fig. 2: Schaltbild.
Prinzipschaltung der Kp.-Messung.

mußte jedoch in Kauf genommen werden, um das Getter noch genügend aufnahmefähig zu erhalten und ein vollkommen einwandfreies Vakuum sicherzustellen. Nur in zwei Fällen wurde, um möglichst niedrige Anfangsemissionswerte zu erhalten, das Carbonat weniger hoch und kürzere Zeit geglüht. Diese Röhren unterscheiden sich, wie sich zeigen wird, in ihrem Verhalten bei der Aktivierung wesentlich von den übrigen.

Das für die einwandfreie Messung des Anlaufstromes unbedingt erforderliche verzerrungsfreie elektrische Feld ist bei der Messung mit der Oxydkathode — einer Äquipotentialkathode — ohne weiteres gewährleistet. Bei der Messung gegen den Wolframdraht mußte jedoch zur Erreichung

eines solchen Feldes ein elektrischer Unterbrecher¹⁾ verwendet werden, bei dem mit unterbrochenem Gleichstrom geheizt und die Emission nur während der Unterbrechungszeiten des Heizstromes gemessen wurde.

Das Schaltbild der gesamten Meßanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Zur Messung des Anlaufstromes dienten ein Röhrenvoltmeter bzw. ein Siemens-Lichtzeigerinstrument, durch welche der Anlaufstrom in dem Bereich von 10^{-10} bis 10^{-7} Amp. aufgenommen werden konnte. In diesem Strombereich war, wenigstens bei größeren Sättigungsstromwerten, auch bei der hier benutzten zylindrischen Anordnung der Logarithmus des Anlaufstromes proportional der Gegenspannung²⁾.

4. Messungen und Korrekturen.

Zu Beginn jeder Meßreihe wurde der Wolframdraht wiederholt bei einer Temperatur von 2700°C solange geglüht, bis seine Emission einen unveränderlichen Wert annahm. Dann wurde die Richardsonsche Gerade aufgenommen, wobei die schwarze Temperatur mittels eines Mikropyrometers gemessen und unter Zugrundelegung des bekannten Wertes³⁾ für das Absorptionsvermögen von Wolfram auf wahre Temperaturwerte umgerechnet wurde. Gleichzeitig wurde die zugeführte Energie gemessen, so daß sich die späteren Kontrollen darauf beschränken konnten fest-

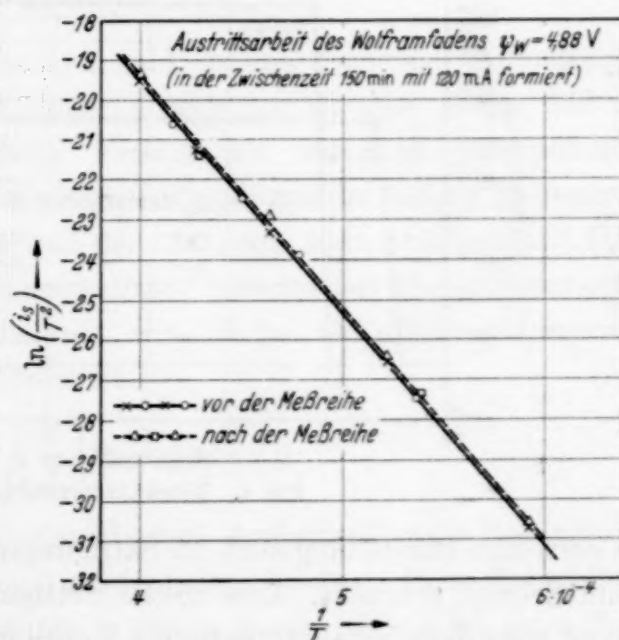


Fig. 3. Richardsonsche Geraden für Wolfram.

zustellen, ob der dabei gefundene Zusammenhang der Emission mit der zugeführten Energie noch derselbe war wie der ursprüngliche. Dadurch konnte die weniger genaue Temperaturmessung durch die erheblich genauere Wattmessung ersetzt werden.

In der Fig. 3 sind einige der so erhaltenen Richardsonschen Geraden wiedergegeben, um das Temperaturintervall, in dem gemessen wurde,

¹⁾ W. Heinze u. W. Hass, ZS. f. techn. Phys. **19**, 166, 1938. —

²⁾ W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914 (vgl. auch Schottky-Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII₂, 233 ff., 1928. — ³⁾ W. Espe u. M. Knoll, Werkstoffkunde d. Hochvakuumtechnik **1936**, S. 11.

und die Reproduzierbarkeit der Geraden kenntlich zu machen. Im allgemeinen konnte der aus diesen Geraden ermittelte Austrittsarbeitwert des Wolframs auf $\pm 0,02$ Volt genau reproduziert werden, wenn durch hinreichend langes und hohes Glühen die Drahtoberfläche von etwa aufgedampften Fremdstoffen befreit worden war. Der absolute Wert der Austrittsarbeit des Wolframs kann nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen, weil die Eichkurve des Mikropyrometers nicht nachgeprüft wurde. Indessen zeigen die weiter unten angegebenen Werte, daß die hier für Wolfram gefundenen Austrittsarbeitwerte bis auf 0,15 Volt an die von anderen Verfassern bestimmten¹⁾ herankommen.

Zur Bestimmung des Kontaktpotentials wurde die in der Darstellung von $\ln i$ über der Spannung E sich ergebende Anlaufstromgerade mit der

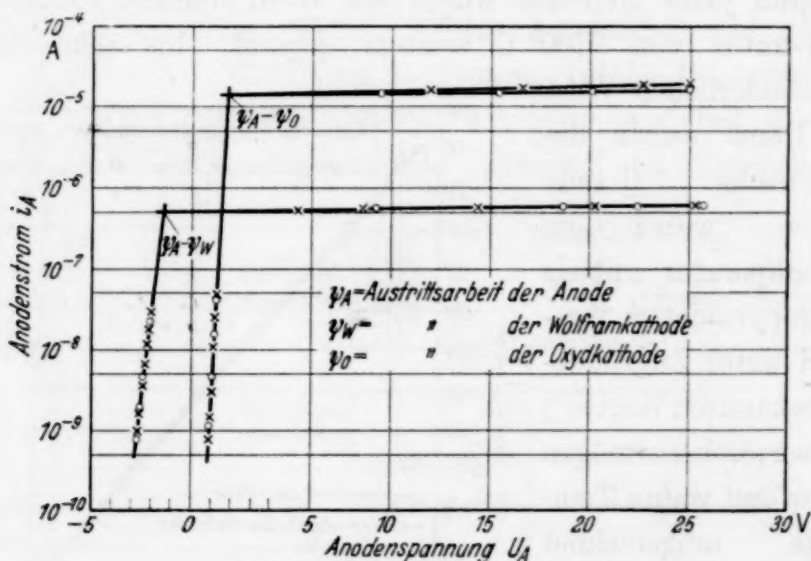


Fig. 4. Kontaktpotentialmessungen.

in derselben Darstellung auch im Sättigungsgebiet sich ergebenden Geraden zum Schnitt gebracht. Eine solche Sättigungsgerade wurde auch für das Oxyd stets dann erhalten, wenn die Messung bei Unterheizung (Temperatur etwa 500°C) vorgenommen wurde. Diese Meßtemperatur war bei allen Messungen mit der gleichen Röhre dieselbe, und zwar wurde sie durch Einstellung auf konstante Wattzahl konstant gehalten. Bei der Kontaktpotentialmessung gegen den Wolframdraht betrug die Kathodentemperatur etwa 1700°C . Als Beispiel sind in der Fig. 4 zwei vollständige Meßreihen, und zwar je eine für die Oxydkathode und den Wolframdraht aufgezeichnet. Die Genauigkeit einer solchen Kontaktpotentialbestimmung betrug, wie wiederholte Messungen bei ein und demselben Aktivierungszustand des Oxydes zeigten, $\pm 0,02$ Volt.

¹⁾ Schottky-Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII, 51, 1928.

Die Gesamtgenauigkeit bei der Austrittsarbeitsbestimmung ergibt sich damit zu $\pm 0,06$ Volt; sie reicht aus, um Austrittsarbeitsänderungen sicher festzustellen, wie sie zu erwarten sind, wenn sich bei der hier benutzten Meßtemperatur von etwa 500°C die Emission um rund eine Zehnerpotenz ändert. Die aus dem Schnittpunkt der Anlauf- und Sättigungsstromkennlinien bestimmten Kontaktpotentialwerte bedürfen wegen der zylindrischen Anordnung aus den früher¹⁾ angeführten Gründen einer Korrektur. Diese Korrektur wurde in der schon angegebenen Weise unter Berücksichtigung der verschiedenen Durchmesser (0,8 bzw. 0,05 mm) der Kathoden graphisch vorgenommen. Der dann noch übrig bleibende Fehler, der dadurch entsteht, daß der Sättigungsstrom nicht vollständig spannungsunabhängig ist, ist wegen der geringen Neigung der Sättigungsstromkennlinie so klein, daß er vollkommen in die Meßgenauigkeit fällt.

5. Die Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben, und zwar ist darin jeweils der an einer Röhre bei der Aktivierung gefundene zeitliche Verlauf des auf Null extrapolierten Sättigungsstromes, der Austrittsarbeit des Oxyds und der aus den gemessenen Werten des Sättigungsstromes und der mittleren Austrittsarbeit mit Hilfe der Richardsonschen Emissionsgleichung berechneten Mengenkonstanten aufgetragen. Die Mengenkonstante wird dabei natürlich entsprechend Gleichung (3) ebenfalls als Mittelwert

$$\bar{A} = \frac{1}{O} \int \int \mathfrak{A}(x, y) dx dy$$

(O = Oberfläche der Oxydkathode) erhalten. Außerdem ist die Behandlung, durch welche das Oxyd aktiviert wurde, beigeschrieben. Diese Behandlung bestand bei einem Teil der Röhren in einem reinen Glühen bei einer Temperatur von etwa 1050°C ; bei dem anderen Teil wurde das Oxyd zunächst durch Glühen aktiviert und dann einer Formierung mit Emissionsbelastung unterworfen.

Von den folgenden Abbildungen beziehen sich Fig. 5 bis 12 auf solche Röhren, bei denen das Carbonat durch die oben angegebene Glühbehandlung auf der Pumpe restlos in Oxyd übergeführt wurde. Die Aktivierung erfolgte in den durch Fig. 5 bis 8 wiedergegebenen Fällen durch reines Glühen, während bei den zu Fig. 9 bis 12 gehörenden Röhren das Oxyd zunächst bei etwa 1050°C geglüht und dann bei etwa 970°C mit 30 bzw. 120 mA

¹⁾ W. Heinze, ZS. f. Phys. **109**, 459, 1938.

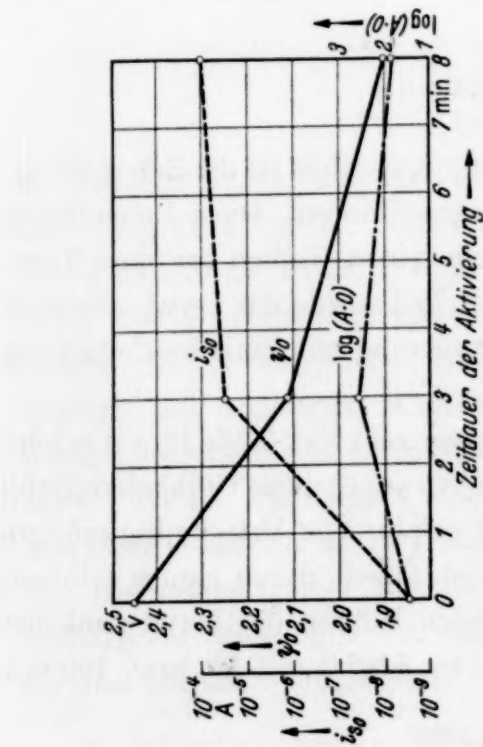


Fig. 5. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1050° C.

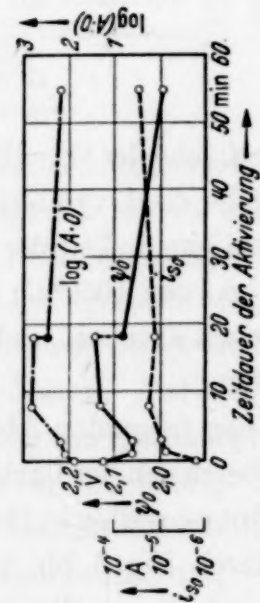


Fig. 8. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1050° C.

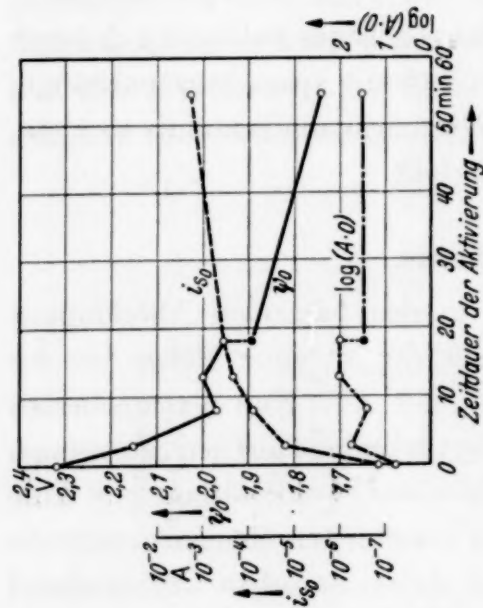


Fig. 6. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1050° C.

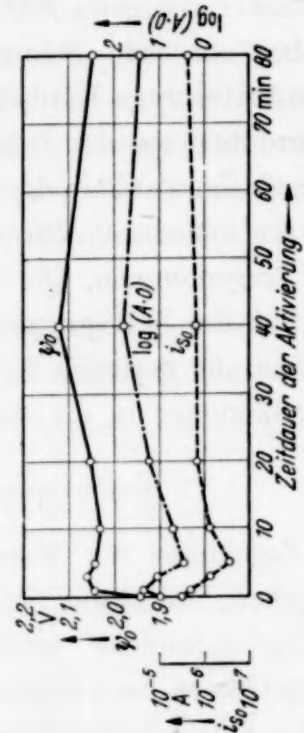


Fig. 9. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch Emissionsbelastung mit 30 mA bei einer Temperatur von 970° C.

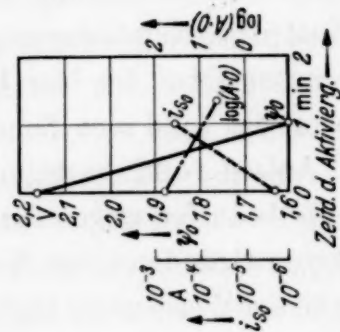


Fig. 7. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1000° C.

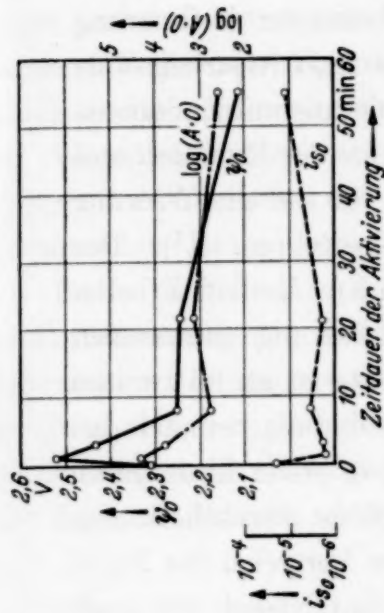


Fig. 11. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Platinhülle.
Aktivierung durch Emissionsbelastung mit 30 mA
bei einer Temperatur von 970° C.

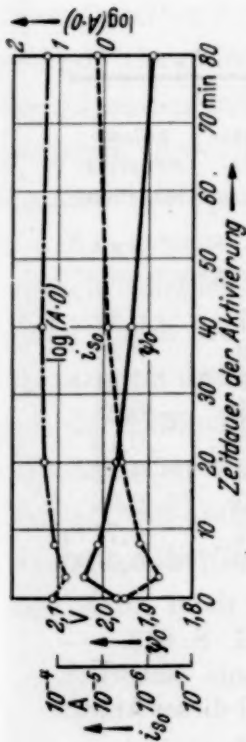


Fig. 10. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch Emissionsbelastung mit 120 mA
bei einer Temperatur von 970° C.

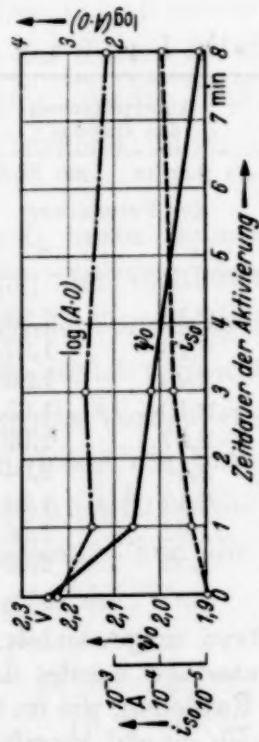


Fig. 12. Karbonate vollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Platinhülle.
Aktivierung durch Emissionsbelastung mit 120 mA
bei einer Temperatur von 970° C.

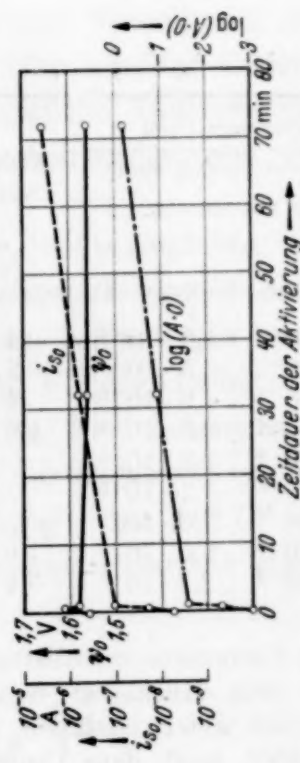


Fig. 13. Karbonate unvollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1000° C.

Fig. 5 bis 14. Die Änderung des auf das äußere Feld Null extrapolierten Sättigungsstromes i_{s0} sowie der Austrittsarbeit φ_0 und der Mengenkonstanten A des Oxydes in Abhängigkeit von der Aktivierungsdauer.

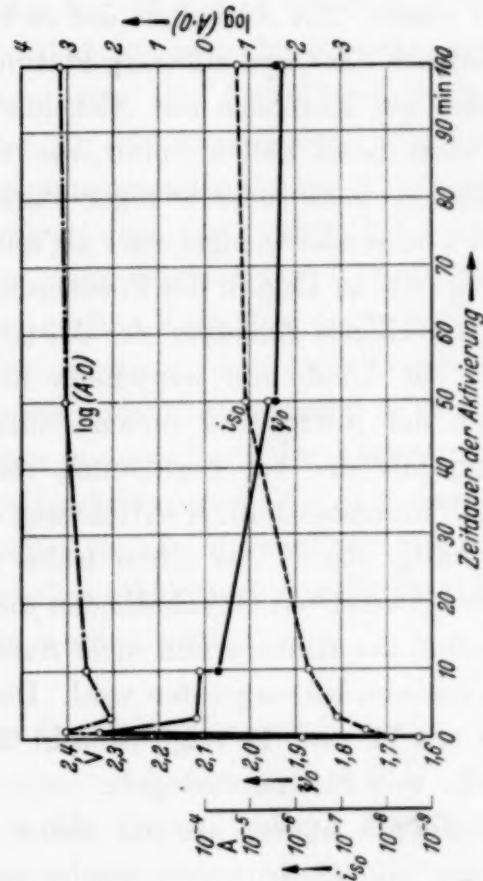


Fig. 14. Karbonate unvollständig in Oxyde umgewandelt.
Unterlage: Nickelhülle.
Aktivierung durch reines Glühen bei 1000° C.

formiert wurde. Mit Ausnahme der zu Fig. 11 und 12 gehörenden Röhren, bei denen sich das Oxyd auf einer Platinunterlage befand, beziehen sich alle Ergebnisse auf Kathoden mit Nickelunterlage.

In allen diesen Fällen nimmt, wie man sieht, während der Aktivierung die Emission mehr oder weniger stark zu und die Austrittsarbeit entsprechend mehr oder weniger stark ab, nur bei der Formierung mit Emissionsbelastung tritt zu Beginn der Formierung eine Abnahme der Emission und eine entsprechende Zunahme der Austrittsarbeit ein, die auf die Wirkung der von der Anode frei werdenden Restgase zurückzuführen ist¹⁾. Der Vergleich der infolge des reinen Glühens eintretenden Austrittsarbeitsänderung mit der bei Formierung mit Emissionsbelastung gemessenen zeigt, daß im ersten Falle die Änderung erheblich stärker ist als im zweiten und bestätigt damit das schon früher mitgeteilte Ergebnis, wonach bei den hier verwendeten Oxydkathoden die Aktivierung in erster Linie durch den Einfluß des Glühens und nicht durch den die Schicht durchfließenden Emissionsstrom hervorgerufen wird. Das gilt, wie der Vergleich der Fig. 9 und 10 mit 11 und 12 zeigt, sowohl für Kathoden mit Nickel- wie auch für solche mit Platinunterlage²⁾.

Wesentlich anders als die bisher betrachteten Röhren, bei denen Emissions- und Austrittsarbeitsänderungen konform gehen, verhielten sich die Röhren, bei denen die Umwandlung des Carbonats in das Oxyd nicht restlos erfolgte. Die an diesen Röhren bei der Aktivierung durch reines

Tabelle 1.

Sättigungsstrom		Emissions- änderung i_s''/i_s'	Austrittsarbeit des Oxydes		Austritts- arbeits- änderung $\Delta\psi$	Anlauf- stromver- schiebung ΔE
zu Beginn	am Ende		zu Beginn	am Ende		
der Formierung			der Formierung			
i_s'	i_s''		ψ'	ψ''		
$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^4$	2,50	1,83	0,67	0,32
$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^3$	2,26	1,87	0,39	0,25
$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	2,25	1,85	0,40	0,14
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^2$	2,10	1,65	0,45	— 0,03
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	18	2,07	1,92	0,15	0,14
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	7	2,46	2,04	0,42	— 0,12
$8,8 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	9	2,17	1,84	0,33	— 0,06
$5,6 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^2$	1,52	1,50	0,02	0,77*)
$7,9 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	3,6	1,59	2,25	0,66	— 0,78*)

*) Carbonate unvollständig in Oxyd umgewandelt. — ¹⁾ I, S. 648. —

²⁾ Bei den Kathoden mit Platinunterlage würde das Ergebnis natürlich wesentlich anders ausfallen, wenn die Kathoden, wie im ersten Teil dieser Arbeit (I, S. 650), nach dem Umwandeln noch einmal vergiftet würden.

Glúhen erhaltenen Meßergebnisse sind in den Fig. 13 und 14 wiedergegeben. Dabei zeigte sich, daß in dem einen Falle (Fig. 13) zwar die Emission um das rund Sechshundertfache zugenommen hatte, die Austrittsarbeit dagegen praktisch unverändert geblieben war. In dem zweiten Falle (Fig. 14) nahm zu Beginn der Aktivierung sogar mit zunehmender Emission auch die Austrittsarbeit zu, und zwar stieg die Emission um das Zwanzigfache und die Austrittsarbeit um 0,66 Volt. Im weiteren Verlauf der Aktivierung entsprach dann, wie bei den normal umgewandelten Kathoden, der weiterhin eintretenden Emissionszunahme eine Verringerung der Austrittsarbeit.

In der Tabelle 1 sind die für die vorliegende Untersuchung in erster Linie interessierenden Werte der zu Beginn und am Ende der Aktivierung gemessenen Sättigungsströme und Austrittsarbeiten sowie die sich daraus ergebenden Änderungen dieser beiden Größen für alle untersuchten Röhren zusammengestellt. Die Spalte 5 dieser Tabelle enthält noch eine Größe ΔE , auf deren Bedeutung später eingegangen werden wird.

6. Besprechung der Ergebnisse.

Die besprochenen Meßergebnisse zeigen eindeutig, daß sich bei der Aktivierung die mittlere Austrittsarbeit des Oxyds ändert. Damit ist allerdings noch nicht sichergestellt, daß es sich dabei wirklich um eine Austrittsarbeitsänderung der Emissionszentren handelt, weil eine Änderung des Mittelwertes naturgemäß auch dann eintreten kann, wenn bei an sich unveränderter Austrittsarbeit der einzelnen Zentren eine Vermehrung der gut emittierenden Zentren auf Kosten der schlechter emittierenden eintritt. Im folgenden soll also gezeigt werden, daß die festgestellte Änderung der mittleren Austrittsarbeit wirklich durch Austrittsarbeitsänderungen der Zentren bedingt ist.

Zu diesem Zwecke soll unter Benutzung der Elektronenbilder die danach mögliche Änderung der mittleren Austrittsarbeit, soweit diese allein durch die sich ändernde Verteilung der Zentren bedingt sein kann, abgeschätzt und mit der gemessenen verglichen werden. Für die Abschätzung soll der Einfachheit wegen das Vorhandensein von nur zwei Zentrenarten angenommen werden, von denen die eine mit der Austrittsarbeit ψ' den Teil O' , die andere mit der Austrittsarbeit ψ'' ($\psi' < \psi''$) den Teil O'' der Kathodenoberfläche O bedeckt. Für die mittlere Austrittsarbeit ergibt sich dann nach Gleichung (4) der Wert

$$\bar{\psi}_k^* = \frac{k \cdot T}{e} \ln \frac{O}{O' \cdot e^{-\frac{e \psi'}{k T}} + (O - O') e^{-\frac{e \psi''}{k T}}}$$

oder mit $O'/O = \vartheta$ und $\psi'' - \psi' = \Delta\psi$ nach einfacher Umrechnung:

$$\bar{\psi}_k^* = \psi' + E_0 \ln \left(\vartheta + \frac{1 - \vartheta}{e^{\frac{\Delta\psi}{E_0}}} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Die mittlere Austrittsarbeit ist also gleich der Austrittsarbeit der gut emittierenden Zentren vermehrt um einen Betrag, der von dem Austritts-arbeitsunterschied der beiden Zentrenarten, dem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit den gut emittierenden Zentren und schließlich noch von der Temperatur abhängig ist.

Der aus Gleichung (10) berechnete Unterschied $\Delta\varphi$ zwischen der mittleren und der kleinsten Austrittsarbeit $\bar{\psi}^*$ bzw. ψ' ist in Fig. 15 in Abhängigkeit von der prozentischen Bedeckung ϑ mit den gut emittierenden Zentren für verschiedene Austritts-arbeitsunterschiede $\Delta\psi$ der beiden Zentrenarten wiedergegeben. Als Kathodentemperatur wurde dabei der Wert 900° abs. entsprechend einem E_0 -Wert von 0,077 angenommen. Die Darstellung zeigt, daß mit wachsendem Austritts-arbeitsunterschied $\Delta\psi$ der beiden Zentrenarten die Kurven sich einer Grenzkurve nähern, für die $\Delta\varphi = E_0 \ln(1/\vartheta)$ ist. Da über die auf einer Oxydkathode vorhandenen Austritts-arbeitsunterschiede zunächst nichts bekannt ist, so soll für die folgende Abschätzung diese Grenzkurve als ungünstigster Fall zugrundegelegt werden. Es hängt dann der Unterschied $\Delta\varphi$ allein, und zwar wie man sieht, sehr stark von der Bedeckung ϑ ab, d. h. es könnten bei sehr großen Bedeckungsunterschieden während der Aktivierung auch große Änderungen der mittleren Austrittsarbeit beobachtet werden.

Über die Bedeckung ϑ geben die Elektronenbilder Auskunft. Allerdings läßt sich aus den seinerzeit angegebenen Gründen aus diesen Bildern kein genauer Wert für die Bedeckung entnehmen, jedoch kann man mit Sicherheit annehmen, daß bestimmt mehr als der zehnte Teil der Oberfläche mit gut emittierenden Zentren bedeckt ist. In diesem Falle beträgt nach Fig. 15 die Abweichung der mittleren von der kleinsten Austrittsarbeit rund 0,18 Volt. Es kann also unter den angenommenen Umständen infolge der Bedeckungsveränderung keine größere Änderung der mittleren Austrittsarbeit als dieser Betrag 0,18 Volt auftreten, und es müssen alle über diese Größe hinausgehenden Änderungen der Austrittsarbeit bei der Aktivierung mit Sicherheit auf eine Austritts-arbeitsänderung der gut emittierenden Zentren zurückgeführt werden.

In der Tat zeigen nun die Messungen an den gut umgewandelten Kathoden, daß die beobachteten Austritts-arbeitsänderungen erheblich größer sind als 0,18 Volt. Da weiterhin nach den Elektronenbildern die

Annahme einer Bedeckung $\vartheta = 0,1$ und daher auch der bei dieser Annahme sich ergebende Wert von 0,18 Volt eher zu ungünstig als zu günstig ist, so folgt, daß in der Tat bei der Aktivierung gut umgewandelter Kathoden eine Änderung der Austrittsarbeit auch der gut emittierenden Zentren eintritt.

Eine Stütze erhält dieses Ergebnis, wenn das Verhalten des in den Fig. 5 bis 14 ebenfalls eingetragenen Mittelwertes $\bar{\mathfrak{A}}$ der Mengenkonzstante während der Aktivierung betrachtet wird. Abgesehen von dem später

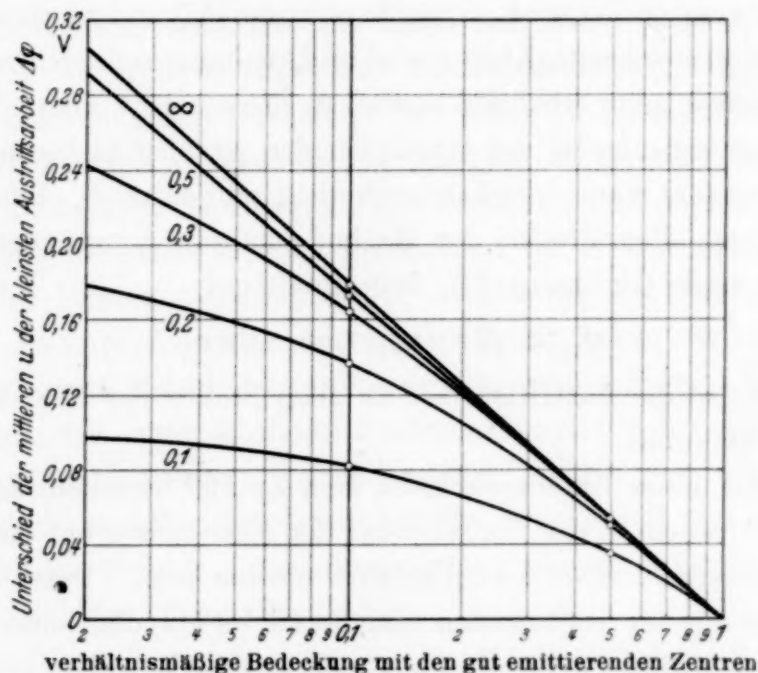


Fig. 15. Unterschied $\Delta\varphi$ der mittels der Kontaktpotentialbestimmung gefundenen mittleren und der kleinsten Austrittsarbeit einer Kathode mit verschiedenen gut emittierenden Emissionszentren in Abhängigkeit von der Bedeckung ϑ mit den gut emittierenden Zentren und der Differenz $\Delta\psi$ der kleinsten und größten Austrittsarbeit der Emissionszentren.

noch zu besprechenden Anfangsstadium der Aktivierung bleibt nämlich bei allen gut umgewandelten Kathoden die Mengenkonzstante während der Aktivierung nahezu ungeändert, d. h. es ist für zwei Aktivierungszustände 1 und 2:

$$\iint \mathfrak{A}_1(x, y) dx dy \sim \iint \mathfrak{A}_2(x, y) dx dy. \quad (11)$$

Andererseits folgt aus den Elektronenbildern, daß bei der Aktivierung der Sättigungsstrom in allen emittierenden Zentren gleichmäßig stark zunimmt, d. h. die durch Gleichung (1) gegebenen Teilsättigungsströme und mithin auch die Ausdrücke

$$\mathfrak{A}(x, y) e^{-\frac{e\psi_k^*(x, y)}{kT}}$$

wachsen an allen Stellen (x, y) in gleichem Maße an, und es ist für zwei Aktivierungszustände

$$\mathfrak{A}_1(x, y) e^{-\frac{\varepsilon \psi_{k_1}^*(x, y)}{kT}} = c \cdot \mathfrak{A}_2(x, y) e^{-\frac{\varepsilon \psi_{k_2}^*(x, y)}{kT}}, \quad (12)$$

worin c eine von x und y unabhängige Konstante ist.

Würde man sich nun trotz dieser in den Gleichungen (11) und (12) zusammengefaßten Ergebnisse auf den u. a. von de Boer vertretenen Standpunkt¹⁾ stellen, daß an manchen Stellen die Mengenkonzstante $\mathfrak{A}(x, y)$ bei der Aktivierung größer wird, so müßte es wegen (11) andere Stellen geben, an denen $\mathfrak{A}(x, y)$ gleichzeitig kleiner wird und an denen außerdem wegen (12) die Austrittsarbeit ganz erheblich anwächst. Eine solche Vorstellung über den Emissionsmechanismus der Oxydkathoden ist aber bisher noch nicht erdacht worden und wäre sicherlich auch nicht sehr sinnvoll. Infolgedessen muß $\mathfrak{A}(x, y)$ an allen Stellen der Kathode nahezu unveränderlich sein. Hieraus folgt nach Gleichung (12), daß annähernd

$$\psi_{k_1}^*(x, y) = \psi_{k_2}^*(x, y) - \ln c$$

ist, d. h. daß also die Austrittsarbeit an allen Stellen der Kathode gleichmäßig stark abnimmt.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann kein Zweifel bestehen, daß nahezu das gesamte Anwachsen der Emission bei der Aktivierung auf das Kleinerwerden der Austrittsarbeit zurückgeführt werden muß. Diese Folgerung gilt allerdings nur für vollkommen umgewandelte Oxydkathoden. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Umwandlung des Carbonats in das Oxyd noch nicht restlos durchgeführt ist. In diesem Falle zeigt die Austrittsarbeit trotz der bei der Aktivierung eintretenden Emissionssteigerung entweder einen unveränderlichen Wert oder sogar eine Zunahme. In Übereinstimmung mit dem elektronenmikroskopischen Befund²⁾ während der Umwandlung wird man daher in diesem Falle als Ursache für das Anwachsen der Emission eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit Emissionszentren annehmen.

Die Richtigkeit dieser Annahme kann auf Grund der Beobachtung bewiesen werden, daß gerade bei diesen nicht vollständig umgewandelten Kathoden eine sehr starke Parallelverschiebung der Anlaufstromkennlinie während der Aktivierung eintritt. Diese Parallelverschiebung steht, wie sogleich gezeigt werden wird, in einem einfachen Zusammenhang mit der Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit den einzelnen gut oder weniger gut emittierenden Zentren.

¹⁾ Siehe I, S. 651. — ²⁾ I, Fig. 4.

Wiederum werde wie vorhin der Einfachheit halber angenommen, daß nur zwei Zentrenarten vorhanden sind. In dem einen Aktivierungszustand sei der damit bedeckte Teil der Oberfläche O'_1 bzw. O''_1 , in einem zweiten Aktivierungszustand O'_2 bzw. O''_2 . Beim Übergang von dem einen Zustand in den anderen verschiebt sich dann die Anlaufstromkennlinie parallel um den aus Gleichung (7a) sich ergebenden Betrag

$$\Delta E = E_0 \ln \frac{O'_1 + O''_1}{O'_2 + O''_2}.$$

Eine Verschiebung tritt also nur dann auf, wenn $O'_1 + O''_1$ von $O'_2 + O''_2$ verschieden ist. Das ist dann und nur dann möglich, wenn die Zentren mit der größten Austrittsarbeit ψ'' so wenig Elektronen liefern, daß der von diesen Zentren ausgehende Sättigungsstrom bereits kleiner ist als die Meßempfindlichkeit. In diesem Falle ist nämlich allein die Oberfläche O'_1 der gut emittierenden Zentren maßgebend für den Anlaufstrom, so daß wir für das Eintreten einer Parallelverschiebung die Bedingung $O'_1 \neq O'_2$ erhalten, die natürlich ohne weiteres erfüllt sein kann. Es ergibt sich also, daß eine Verschiebung der Anlaufstromkennlinie immer dann auftreten wird, wenn auf einer Kathode Zentrenarten mit sehr voneinander verschiedener Austrittsarbeit vorhanden sind, so daß der von den Zentren mit der größten Austrittsarbeit gelieferte Stromanteil sehr gering ist und wenn sich dann bei der Aktivierung der von den gut emittierenden Zentren bedeckte Teil der Oberfläche ändert.

In der Tabelle 1 ist die Verschiebung ΔE der Anlaufstromkennlinie zwischen dem Beginn und dem Ende der Aktivierung eingetragen. Man erkennt, daß diese Verschiebung bei allen vollkommen umgewandelten Kathoden wesentlich geringer ist als bei den Kathoden, bei denen das Carbonat nicht restlos in das Oxyd übergeführt wurde. Auch bei den normal umgewandelten Kathoden ist eine Abhängigkeit der Verschiebung ΔE von der Größe der Emission zu Beginn der Aktivierung deutlich erkennbar, und zwar ist die Verschiebung am größten bei der kleinsten Anfangsemission. Auf Grund der vorhin gemachten Ausführungen muß also bei nicht vollkommen umgewandelten Kathoden, und auch bei gut umgewandelten zu Beginn der Aktivierung, die Vergrößerung der wirksamen emittierenden Oberfläche für die Emissionsvergrößerung eine wesentliche Rolle spielen.

Zusammenfassend ergibt sich also aus den vorstehenden Ausführungen, daß während der Umwandlung des Carbonats in das Oxyd und zu Beginn der Aktivierung eine wesentliche Vergrößerung der wirksamen emittierenden Oberfläche eintritt. Von einem gewissen schon nach verhältnismäßig

kurzer Aktivierungszeit erreichten Aktivierungszustand an ist jedoch die Emissionszunahme praktisch allein bedingt durch eine an allen Stellen der Kathode gleich starke Verringerung der Austrittsarbeit der vorhandenen Emissionszentren, während demgegenüber die Vermehrung der Zahl dieser Zentren eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Die Mengenkonzstante besitzt von diesem Aktivierungszustand an einen nahezu unveränderlichen Wert.

7. Die Emissionsgleichung von Oxydkathoden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die während der Aktivierung eintretenden Veränderungen der emittierenden Oberfläche und der Austrittsarbeit geben, worauf schon hingewiesen wurde, die Möglichkeit einer Entscheidung zwischen den in bezug auf den Emissionsmechanismus bestehenden Anschauungen. Zunächst kann danach als erwiesen gelten, daß alle diejenigen Ansichten, nach denen eine Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Aktivierung nicht eintritt, nicht richtig sein können. Insbesondere sind dies einmal die von Espe vertretene Anschauung, nach welcher auf dem Oxyd „Inseln“ von adsorbierten Metallatomen vorhanden sind, deren Zahl oder Größe sich infolge der Aktivierung ändert, und die von de Boer vertretene, nach der maßgebend für die bei der Aktivierung eintretenden Emissionserhöhung die Anzahl der adsorbierten Metallatome ist, welche ihre Valenzelektronen infolge thermischer Ionisation abspalten. Weiterhin ist auf Grund der Elektronenbilder schon gezeigt worden, daß eine an allen Stellen gleichmäßig vor sich gehende Änderung der äußeren Austrittsarbeit, wie man sie erwarten müßte, wenn sich bei der Aktivierung nur das Dipolmoment der an der Oberfläche adsorbierten Metallatome änderte, ebenfalls unwahrscheinlich ist. Infolgedessen bleibt nur die zuerst von Reimann¹⁾ vertretene Anschauung übrig, nach welcher die Nachlieferung der Elektronen durch die halbleitende Oxydschicht eine wesentliche Rolle spielt. Über die Einzelheiten der sich aus dieser Anschauung ergebenden Emissionsgleichung und insbesondere über die Frage, welche Größen sich dabei während der Aktivierung ändern, herrschen jedoch noch verschiedene Ansichten. Durch die folgenden Ausführungen soll eine Klärung dieser Fragen angestrebt werden.

Der Ausgangspunkt für die Reimannsche Anschauung ist die Erwägung, daß die Schicht einer aktivierten Oxydkathode einen Halbleiter darstellt, dessen Leitfähigkeit durch überschüssige, im Oxydkristallgitter eingelagerte Erdalkaliatome bedingt ist. Als Grundlage für die Ableitung

¹⁾ A. L. Reimann, Thermionic Emission 1934, S. 227.

der Emissionsgleichung wählen daher Reimann und später Schottky die von Wilson¹⁾ in bezug auf die Leitung in Halbleitern angegebenen Beziehungen. Die Energieverhältnisse der Elektronen werden dann durch das in Fig. 16 dargestellte Bild wiedergegeben. Dabei bedeutet W_0 die kritische Nullpunktsenergie der Elektronen im Unterlagemetall, W_2 das unterste bei $T = 0$ noch nicht besetzte Energieband des Oxydes W_1 das durch die eingelagerten überschüssigen Erdalkalimetallatome hervorgerufene Energieband und W_a die Energie der Elektronen nach dem Austritt in das Vakuum.

Zur Aufstellung der Emissionsgleichung ist also zunächst die Zahl der bei einer beliebigen Temperatur T im Energieband W_2 befindlichen Elektronen zu berechnen und daraus in bekannter Weise der die Potentialschwelle $\frac{W_a - W_2}{e}$ überwindende Elektronenstrom zu ermitteln. Die Anzahl der im Energieband W_2 enthaltenen Elektronen ist:

$$n_2 = \frac{n_0 G_2}{h^3} (2 \pi m_2 k T)^{3/2} e^{-\frac{W_2 - W_1}{2 k T}} \quad (13)$$

(n_0 Qnzahl der überschüssigen Erdalkaliatome pro Volumeneinheit, h Plancksche Konstante, G_2 ein Gewichtungsfaktor, der gleich der Anzahl der Spineinstellungen, d. h. normalerweise gleich 2 ist, m_2 die bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit eingeführte scheinbare Masse der Elektronen im Energieband W_2). Um daraus die Anzahl der austretenden Elektronen zu ermitteln, ist wegen der geringen Elektronendichte und der deswegen vorhandenen Maxwell'schen Verteilung das Richardsonsche $T^{1/2}$ -Gesetz zugrunde zu legen, so daß also der austretende Elektronenstrom

$$i = n_2 \cdot \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{W_a - W_2}{k T}} \quad (14)$$

(m = Masse der freien Elektronen) wird.

Man erhält also für die Emissionsgleichung einen Ausdruck von der Form:

$$i = B \cdot e^{-\beta/kT}. \quad (15)$$

Während über die Form dieser Gleichung Einigkeit besteht, bestehen Meinungsverschiedenheiten noch hinsichtlich der Frage, welche der beiden Größen B und β sich bei der Aktivierung der Oxydkathoden ändert. Reimann fordert, allerdings ohne dafür einen strengen Beweis zu geben, daß sich infolge der bei der Aktivierung zunehmenden Anzahl n_0 der überschüssigen Erdalkalimetallatome nur der Exponent β ändert, während

¹⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932.

der Faktor B eine nur noch von der Temperatur abhängige universelle Größe sein soll. Im Gegensatz dazu ist Schottky¹⁾ der Ansicht, daß sich sowohl B als auch β bei der Aktivierung ändern können und de Boer²⁾ schließlich nimmt ebenfalls eine Änderung von B an, während er das Verhalten von β offenläßt.

Will man zwischen diesen verschiedenen Ansichten entscheiden, so muß man beachten, daß β und B verhältnismäßig komplizierte Funktionen der Temperatur T und der Konzentration n_0 sind und daß in den abgeleiteten Gleichungen die beiden Größen β und B deshalb ganz verschiedene Werte annehmen können, wenn man durch rein formale Umformungen Teile der betreffenden Funktionen aus dem Exponenten in den von der Exponentialfunktion stehenden Faktor befördert oder umgekehrt. Infolgedessen können alle diese Gleichungen rein formal richtig sein, es fragt sich aber, welche Festlegung für β und B und für die in diese Größen eingehenden Funktionen am sinnvollsten ist.

Schottky glaubt, daß eine solche sinnvolle Festlegung dann gegeben ist, wenn nur das Gleichgewicht zwischen den Leitungselektronen des Oxyds und dem äußeren Elektronendampf betrachtet wird, da nach seiner Ansicht die Zuhilfenahme einer dritten (Unterlage-) Phase die Untersuchung nur erschwert. Nach unserer Ansicht, und das unten erhaltene Ergebnis wird das bestätigen, ist es jedoch zweckmäßiger zu versuchen, die Emissionsgleichung der Oxydkathoden in möglichst ähnlicher Weise aufzubauen wie die für reine Metalle gültige Richardsonsche Emissionsgleichung, da, wenn ein solcher Aufbau gelingt, die für die Emission der Oxydkathoden gültigen Gesetzmäßigkeiten viel besser mit den für die Emission der reinen Metalle gültigen verglichen werden können. Die dann notwendige Hinzunahme der Unterlagephase bedeutet sicherlich keine Erschwerung der Betrachtungen, sondern erscheint als durchaus gerechtfertigt, da ja das Energieniveau der Elektronen im Metall das Ausgangsniveau für den Emissionsvorgang bildet.

In Analogie zu der für reine Metalle geltenden Emissionsgleichung

$$i = A \cdot T^2 e^{-\frac{e\psi}{kT}}, \quad A = \frac{4\pi \epsilon m k^2}{h^3}, \quad (16)$$

in der ψ die Austrittsarbeit, d. h. den Potentialsprung darstellt, den das Elektron beim Austritt aus dem Metall zu überwinden hat, wird man also

¹⁾ W. Schottky, Naturwissensch. **23**, 115, 1935. — ²⁾ J. H. de Boer, Elektronenemission und Absorptionerscheinungen, 1937, S. 288.

versuchen, den Exponenten β in (15) gleich dem Produkt aus Elektronenladung ε und Austrittsarbeit ψ_0 der Oxydkathode zu machen. Nach der Fig. 16 setzt sich die gesamte Austrittsarbeit der Oxydkathode zusammen aus der Differenz $\frac{W_2 - W_0}{\varepsilon}$ (innere Austrittsarbeit), die das Elektron beim Eintritt in die Oxydschicht zu überwinden hat, und aus der Differenz $\frac{W_a - W_2}{\varepsilon}$ (äußere Austrittsarbeit), die der Austrittsarbeit bei reinen Metallen entspricht, also ist:

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \frac{W_2 - W_0}{\varepsilon} + \frac{W_a - W_2}{\varepsilon} \\ &= \frac{W_a - W_0}{\varepsilon}.\end{aligned}\quad (17)$$

Um diesen Ausdruck in den Exponenten zu bekommen, genügt es nicht, wie Schottky und de Boer

es tun, einfach die beiden in den Gleichungen (13) und (14) vorkommenden Exponentialfunktionen zusammenzufassen, weil dann

$$\beta = W_a - \frac{1}{2}(W_1 + W_2) \quad (18)$$

wird, und dieser Ausdruck gar keine Bedeutung mehr für den Emissionsvorgang besitzt, da in ihm vor allem das in Gleichung (17) auftretende Glied W_0 nicht mehr enthalten ist. Um dieses Glied hineinzubekommen, muß eine Beziehung zwischen W_0 und den in Gleichung (17) vorkommenden Größen hergestellt werden. Nach Wilson ist nun:

$$W_0 = \frac{1}{2}(W_1 + W_2) - \frac{1}{2} k T \ln \frac{G_2}{h^3 n_0} (2 \pi m_2 k T)^{3/2}. \quad (19)$$

Wird der sich hieraus ergebende Wert für $\frac{1}{2}(W_1 + W_2)$ in (18) eingeführt, so wird:

$$\beta = (W_a - W_0) + \frac{1}{2} k T \ln \frac{G_2}{h^3 n_0} (2 \pi m_2 k T)^{3/2}.$$

Setzt man diesen Ausdruck für β in die Gleichung (15) ein und läßt den ersten Summanden dieses Ausdruckes, der der Größe $\varepsilon \psi_0$ entspricht, im Exponenten stehen, während man den zweiten Summanden vor die Exponentialfunktion nimmt, so erhält man unter Berücksichtigung von (13) die Formel

$$i = \frac{4 \pi \varepsilon m k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{W_a - W_0}{k T}} \quad (20)$$

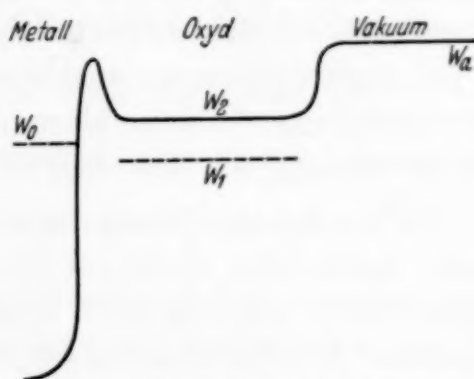


Fig. 16. Potentialverlauf in einer Oxydkathode nach Reimann (schematisch).

als Emissionsgleichung für Oxydkathoden, wenn näherungsweise $G_2 = 2$ und $m_2 = m$ gesetzt wird.

Diese Gleichung enthält dann im Exponenten die Austrittsarbeit, und es stimmt darüber hinaus der vor der Exponentialfunktion stehende Faktor vollkommen mit dem für reine Metalle geltenden überein¹⁾. Geringe Abweichungen sind höchstens dadurch möglich, daß die scheinbare Elektronenmasse m_2 nicht genau gleich der wirklichen Elektronenmasse m ist und daß der Gewichtungsfaktor G_2 von 2 verschieden ist. Dieser Faktor ist jedenfalls vollkommen unabhängig von der Zahl der an der Oberfläche oder im Innern enthaltenen überschüssigen Erdalkalimetallatome und damit also unabhängig von dem Aktivierungszustand der Kathode.

Die bei der Aktivierung eintretende Emissionsvergrößerung kann nach dieser Anschauung allein auf eine Abnahme der inneren oder äußeren Austrittsarbeit zurückgeführt werden. Diese Folgerungen stehen in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Arbeit über die Vorgänge bei der Aktivierung, nach denen sich infolge der Aktivierung allein die Austrittsarbeit ändert, während die sogenannte Mengenkonzstante dabei einen nahezu unveränderten Wert besitzt. Danach muß also die von Schottky angegebene Beziehung, nach der bei der Aktivierung eine Änderung der Mengenkonzstanten auftreten kann, abgelehnt werden, und es muß für Oxydkathoden die Emissionsgleichung (20) gelten.

In bezug auf die Frage, ob sich bei der Aktivierung sowohl die innere als auch die äußere Austrittsarbeit oder nur eine der beiden Größen ändern, ist eine einwandfreie Entscheidung zur Zeit noch nicht möglich. Das Ergebnis der elektronenoptischen Untersuchung spricht dafür, daß nur eine Änderung der inneren Austrittsarbeit stattfindet. Im folgenden soll daher gezeigt werden, daß eine solche Änderung sehr wohl erwartet werden kann und daß die Größe der zu erwartenden Änderung der inneren Austrittsarbeit mit der in der vorliegenden Arbeit gefundenen der gesamten Austrittsarbeit übereinstimmt.

Der Wert der inneren Austrittsarbeit ergibt sich aus Gleichung (19) zu:

$$\frac{W_2 - W_0}{\varepsilon} = \frac{W_2 - W_1}{2\varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{G_2}{h^3 n_0} (2\pi m_2 kT)^{3/2}. \quad (21)$$

Danach muß also bei zunehmender Zahl n_0 der freien Erdalkaliatome die innere Austrittsarbeit kleiner werden. Die Größe der zu erwartenden Änderung ergibt sich, wenn man statt der Anzahl n_0 der Erdalkalimetall-

¹⁾ M. Benjamin, Phil. Mag. 20, 1, 1935.

atome pro Volumeneinheit die relative Molkonzentration $v = \frac{n_0 \cdot M}{\delta \cdot L}$ (M = Molekulargewicht, δ = Dichte, L = Loschmidtsche Zahl) einführt, bei einer Änderung des Wertes von v von 10^{-8} auf 10^{-3} für $T = 1000^\circ$ abs. zu 0,50 Volt.

Eine darüber hinausgehende Änderung der inneren Austrittsarbeit ergibt sich auf Grund der Tatsache, daß nach den an einer ganzen Reihe von Halbleitern von Meyer¹⁾, von Fritzsche²⁾ und von Hartmann³⁾ vorgenommenen Leitfähigkeitsmessungen auch das Glied $\frac{W_2 - W_1}{2\varepsilon}$ in Gleichung (21) mit wachsender Konzentration der Fremdatome kleiner wird. Auch an Bariumoxyd ist dieses Kleinerwerden der Größe $\frac{W_2 - W_1}{2\varepsilon}$ von Meyer und Schmidt⁴⁾ gemessen worden, und zwar erhielten diese beiden Autoren, wie aus ihren Messungen berechnet werden kann, eine Abnahme von $\frac{W_2 - W_1}{2\varepsilon}$ bei der Aktivierung von 1,1 Volt auf 0,3 Volt.

Die danach bei der Aktivierung eintretende Änderung der inneren Austrittsarbeit reicht demnach vollkommen aus, um die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Änderungen der gesamten Austrittsarbeit zu erklären. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wird man daher mit ziemlicher Sicherheit damit rechnen können, daß die Aktivierung der Oxydkathode allein in einer Abnahme der inneren Austrittsarbeit besteht und daß die äußere Austrittsarbeit dabei einen nahezu ungeänderten Wert besitzt. Die endgültige Entscheidung kann allerdings erst auf Grund von Leitfähigkeits- in Verbindung mit Emissionsmessungen getroffen werden.

8. Zusammenfassung.

Es wird untersucht, inwieweit die bei der Aktivierung von Oxydkathoden eintretende Emissionssteigerung auf eine Verringerung der Elektronenaustrittsarbeit des Oxyds zurückzuführen ist. Ein zur einwandfreien Ermittlung dieser Austrittsarbeit geeignetes Verfahren liefert die Messung des Kontaktpotentials in einer Zweielektronenröhre in der von Germer bzw. Rothe angegebenen Weise. In das so gemessene Kontaktpotential geht, wie bewiesen wird, unmittelbar die für den Emissionsstrom maß-

¹⁾ W. Meyer, ZS. f. Phys. **85**, 278, 1933. — ²⁾ O. Fritsch, Ann. d. Phys. **22**, 375, 1935. — ³⁾ W. Hartmann, ZS. f. Phys. **102**, 709, 1936. — ⁴⁾ W. Meyer u. A. Schmidt, ZS. f. techn. Phys. **13**, 137, 1932.

gebende „mittlere Austrittsarbeit“ der Oxydkathode ein. Zur Austritts-arbeitsbestimmung des Oxyds aus dem Kontaktpotential wird bei der zur Messung benutzten Versuchsanordnung die Austrittsarbeit der Anode durch eine zweite Kontaktpotentialmessung gegen einen W-Draht, der sich in der Verlängerung der Kathodenachse befindet, ermittelt. Die Austrittsarbeit dieses W-Drahtes wird durch Aufnahme der Richardsonschen Geraden erhalten.

Die Untersuchung erstreckt sich sowohl auf Kathoden mit Ni- wie auch auf solche mit Platinunterlage, wobei die Aktivierung entweder durch reines Glühen oder durch Formieren mit Emissionsstrom erfolgt. Bei allen diesen Kathoden ergibt sich, daß die gemessene mittlere Austrittsarbeit während der Aktivierung kleiner wird. Die gemessene Austrittsarbetsabnahme ist so groß, daß sie, wie im einzelnen gezeigt wird, nicht durch eine Zunahme der gut emittierenden Emissionszentren auf der Kathode auf Kosten der schlecht emittierenden erklärt werden kann. Vielmehr muß man aus den Versuchsergebnissen im Zusammenhang mit den früher am Elektronenmikroskop gewonnenen Ergebnissen folgern, daß die Austrittsarbeit bei der Aktivierung gut umgewandelter Kathoden in allen emittierenden Zentren gleich stark abnimmt. Dagegen behält die Mengenkongstante der Emissionsgleichung während der Aktivierung einen nahezu unveränderlichen Wert, so daß also die gesamte Zunahme der Emission auf die Abnahme der Austrittsarbeit zurückgeführt werden muß. Nur bei unvollkommen umgewandelten Kathoden ist, wie aus der beobachteten Parallelverschiebung der Anlaufstromkennlinie bei der Aktivierung zu folgern ist, auch eine Vergrößerung der emittierenden Oberfläche bei der Aktivierung vorhanden.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wird erörtert, welche der Anschauungen über den Emissionsmechanismus der Oxydkathode und welche der hieraus sich ergebenden Emissionsgleichungen die richtige ist. Es kann gezeigt werden, daß sowohl die Versuchsergebnisse als auch die Theorie für die Gültigkeit der zuerst von Reimann angegebenen Emissionsgleichung $i_s = A \cdot T^2 e^{-\psi_0/kT}$ sprechen, in der die Mengenkongstante A eine universelle Größe ist, während allein die Austrittsarbeit ψ_0 , die sich aus einer inneren und einer äußeren Austrittsarbeit zusammensetzt, sich bei der Aktivierung ändert. Wahrscheinlich ändert sich bei der Aktivierung allein die innere Austrittsarbeit.

Herrn Werner Liebold sind wir für die Mithilfe bei den Messungen zu Dank verpflichtet.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.)

Weitere Versuche über den Verdampfungskoeffizienten des Wassers.

Von Heinrich Mache.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1938.)

Es wird ein großer Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des Wassers auf dessen Verdampfungskoeffizienten (V. K.) festgestellt. An den reinen Oberflächen von in überhitztem Wasser frisch gebildeten Dampfblasen werden weit größere V. K. beobachtet, als an den in einer früheren Arbeit untersuchten Wasserflächen, die Gasmoleküle oder andere fremde Stoffe, z. B. Glas, in Lösung enthielten.

Als Verdampfungskoeffizient (V. K.) wird die in cm/sec gemessene Geschwindigkeit definiert, mit der ein Wasserspiegel durch Verdampfung sinkt, wenn in der anliegenden Gas- oder Dampfschicht der Dampfdruck ständig um 1 mm Hg unter demjenigen Wert liegt, der der Temperatur der Wasseroberfläche als Sättigungsdruck zugehört¹⁾. In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung²⁾ wurden vom Verfasser zwei Verfahren beschrieben, nach welchen bei Atmosphärendruck eine Bestimmung des V. K. vorgenommen werden kann, die über eine bloße Ermittlung der Größenordnung hinausgeht.

Bei dem ersten Verfahren wird das Wasser überhitzt, die Temperatur in der Oberfläche mittels Thermoelementes gemessen und die Menge des hier ausschließlich von der Oberfläche abgedampften Wassers durch Kondensation und Wägung ermittelt³⁾. Hierbei handelt es sich also um die Verdampfung einer Flüssigkeit in einen ausschließlich mit ihrem Dampf gefüllten Raum. Es wurde schon dort bemerkt, daß der im Mittel zu $4,5 \cdot 10^{-6}$ cm/sec mm Hg gefundene V. K. in dem Maße höhere Werte erreicht, als das verwendete Glasgefäß mit der Zeit durch das beständige Auslaugen mit heißem Wasser an löslichen Bestandteilen verarmt. In der Tat konnten inzwischen in dem gleichen damals verwendeten Glasgefäß

¹⁾ Mit Knudsen bezeichnet man auch das Verhältnis zwischen der beobachteten und der nach der Formel für die molekulare Effusion in das Vakuum durch eine Öffnung von der Größe der Oberfläche gaskinetisch berechneten Verdampfungsgeschwindigkeit als „Verdampfungskoeffizient“. Wir bleiben aber bei derjenigen Bedeutung, die schon Stefan diesem Ausdruck gegeben hat. (Wiener Ber. 68, 408, 1873). — ²⁾ ZS. f. Phys. 107, 310, 1937. — ³⁾ Vgl. hierzu auch die Versuche von A. Heidrich bei K. Schreiber, ZS. f. techn. Phys. 14, 81, 1933.

V. K. bis zu $10 \cdot 10^{-6}$ cm/sec mm Hg beobachtet werden, die aber sofort wieder zu den niedrigen Werten absanken, wenn das doppelt destillierte Wasser durch Wasser ersetzt wurde, das man einige Stunden bei Siedetemperatur mit frischem Glas in Berührung gebracht hatte. Qualitativ kann man auch schon bei 20° C mittels einer einfachen Waage nachweisen, daß aus einer mit destilliertem Wasser gefüllten Messingschale mehr verdampft, als aus einer ganz gleichen, die mit derart behandeltem Wasser gefüllt ist.

Das zweite Verfahren benutzt die Abweichungen vom Stefanschen Gesetz der Verdunstungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Röhren infolge der Diffusion ihres Dampfes in ein darüber befindliches, an sich dampffreies Gas. Da hier die Temperatur unterhalb des Siedepunktes liegt, verdampft das Wasser in ein Gas, das auch noch auf der verdampfenden Oberfläche selbst eine von Null verschiedene Konzentration hat und daher, wie die Versuche zeigen, auf die Größe des V. K. von Einfluß ist. So wurde für CO_2 der V. K. zu etwa $3 \cdot 10^{-6}$ gefunden, während er für H_2 bis zu $10 \cdot 10^{-6}$ cm/sec mm Hg betrug. Außerdem war aber auch hier, wie inzwischen festgestellt werden konnte, die Beschaffenheit des verwendeten Glasröhrchens für die Ergebnisse von Bedeutung. In einem oft und lange verwendeten Glasröhrchen wurden gegen Luft doppelt so hohe Werte des V. K. gemessen, als sie früher erhalten worden waren.

Diese Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Beschaffenheit der Oberfläche ist auch schon von anderer Seite beobachtet worden. So findet Knudsen, daß sich die Verdampfungsgeschwindigkeit von Quecksilber in das Vakuum in sehr hohem Grade nach der Beschaffenheit der Quecksilberoberfläche richtet¹⁾. Rie bemerkt²⁾, daß nach der Stefanschen Diffusionstheorie der Verdampfung Wasser- oder selbst Quecksilbertröpfchen von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Radius in gesättigter Luft infolge des kapillaren Überdruckes nach wenigen Sekunden restlos verschwinden müßten, was bekanntlich durchaus nicht der Fall ist. Gudris und Kulikowa haben das Verdampfen solcher kleiner Wassertröpfchen in Luft und Kohlendioxyd untersucht³⁾ und erklären die stundenlange Dauer der Verdampfung durch eine an den stark gekrümmten Flächen weit über das Normale gesteigerte Absorption des Gases. Neuerdings hat auch Baranajew den Einfluß von Oberflächenhäutchen unlöslicher Substanzen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers festgestellt⁴⁾.

¹⁾ Ann. d. Phys. **47**, 697, 1915. — ²⁾ Ebenda **63**, 759, 1920. — ³⁾ ZS. f. Phys. **25**, 121, 1924. — ⁴⁾ Referat in Phys. Ber. **19**, 172, 1938.

Unter diesen Umständen schien es geboten, unsere Versuche zur Bestimmung des V. K. zunächst so abzuändern, daß die Verdampfung von stets frisch gebildeten, reinen Wasserflächen ausging und in reinen Wasserdampf erfolgte.

Zu diesem Zwecke wurde Wasser in einem sorgfältig gereinigten, wärmeisolierten Glasgefäß, das auf einer Heizplatte stand und mit aufgeschmolzenen Glasplatten als Fenstern versehen war, überhitzt und dann in ihm ein „Siedeherd“ folgender Art hergestellt:

Ein nur wenige Millimeter langes, unten scharfkantig abgesprengtes Glasröhrchen geringer Wandstärke war mit dem oberen Ende an einem Glasstab angeschmolzen und so weit in das überhitzte Wasser eingetaucht, daß es sich mit seiner nach unten gekehrten Öffnung einige cm unter dem Wasserspiegel befand. Die im Glasröhrchen ursprünglich enthaltene Luft, die sich durch Diffusion bald in reinen Dampf verwandelt, wirkt dann als Ansatzstelle einer mit Regelmäßigkeit dauernd vor sich gehenden Dampfentwicklung, die in der Form von Dampfblasen erfolgt, die von der Öffnung des Röhrchens emporsteigen. Hierbei ist das Röhrchen ein wenig gegen die Vertikale geneigt, um das Ablösen der Blasen zu erleichtern. Natürlich wird darauf geachtet, daß an anderen Stellen als dieser keine Dampfentwicklung stattfindet.

Jedesmal wenn sich eine Dampfblase abgelöst hat, schnellt das Wasser infolge der kapillaren Kräfte in das Röhrchen bis zu einer von seiner Weite und Länge abhängigen Tiefe zurück und es sei in dieser Ausgangslage a die Entfernung, die der Scheitel des Meniskus vom Rande des Röhrchens aufweist¹⁾. Bis zum Ablösen der nächsten Dampfblase kann man dann zwei Zeiten t_I und t_{II} unterscheiden. Die erste währt von der Ausgangslage bis zu dem Augenblick, in dem der Meniskus als Halbkugel auf dem Röhrchen sitzt, die zweite von da ab bis zum Ablösen der Dampfblase. In der ersten Zeit entwickelt sich der Wasserdampf von der Fläche $2r^2\pi$ des Meniskus und von der benetzten Fläche des Röhrchens, die, wenn der Scheitel des Meniskus um die Strecke $h = h_I$ aus dem Röhrchen ragt

$$2r\pi[a + r - (r - h)] = 2r\pi(a + h)$$

¹⁾ Bei weiteren Röhrchen steht der Scheitel des Meniskus nach dem Ablösen der Blase aus dem Röhrchen heraus. In diesem Falle ist a negativ zu nehmen.

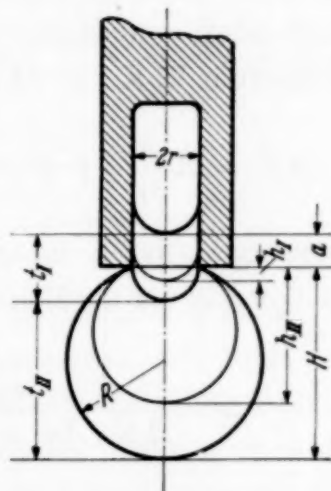


Fig. 1. Die aus dem Siedeherd sich entwickelnde Dampfblase.

beträgt. Die Variable h zählen wir hierbei vom Rande des Röhrchens nach unten. Es ist dann in einem bestimmten Zeitpunkt der Periode t_I die gesamte Fläche, von der aus die Verdampfung erfolgt, $F = 2 r \pi (r + a + h)$.

Wächst jetzt h um dh , so vermehrt sich das Dampfvolumen um $dV = r^2 \pi dh$. Bezeichnet somit s das spez. Gewicht der Flüssigkeit und s_D das des Dampfes unter den gegebenen Verhältnissen von Druck und Temperatur, weiter Δp die Differenz zwischen dem der Oberflächentemperatur der Blase entsprechenden Sättigungsdruck und dem Druck in der Blase (Luftdruck + hydrostatischer + kapillarer Druck), endlich K den oben definierten V. K., so ist gemäß dieser Definition

$$dV = K \frac{s}{s_D} \Delta p \cdot F \cdot dt \quad \text{oder} \quad r dh = K \frac{s}{s_D} \Delta p \cdot 2(r + a + h) dt.$$

Das ergibt durch Integration von der Ausgangslage ($h = -a$) bis zur Stellung, in der der Meniskus als Halbkugel auf dem Röhrchen sitzt ($h = r$):

$$t_I = \frac{1}{2K \cdot \Delta p} \frac{s_D}{s} r \int_{-a}^r \frac{dh}{r + a + h} = \frac{r}{2K \Delta p} \frac{s_D}{s} \ln \frac{2r + a}{r}.$$

Hierin wurde die Änderung des hydrostatischen und kapillaren Druckes während der Bildung des Bläschens vernachlässigt und mit einem Mittelwert gerechnet.

In der Periode t_{II} wächst die Dampfblase aus der Halbkugel ($h = r$) bis zur Scheitelhöhe $h = H$, nach deren Erreichung sie sich vom Röhrchen löst und emporsteigt. Für einen dazwischenliegenden Wert von $h = h_{II}$ ist die Fläche, von der aus die Verdampfung erfolgt:

$$F = \pi (r^2 + h^2) + 2 r \pi (a + r)$$

und das Volumen des Dampfes:

$$V = V_k + \frac{\pi h}{6} (3r^2 + h^2),$$

falls man unter V_k das Volumen des Röhrchens bis zum Rande versteht. Hieraus erhält man:

$$dV = \frac{\pi}{2} (r^2 + h^2) dh$$

und durch abermaliges Anwenden der Definitionsgleichung des V. K.:

$$\frac{1}{2} (r^2 + h^2) dh = K \frac{s}{s_D} \Delta p (3r^2 + 2ra + h^2) dt.$$

Die Integration von r bis H liefert hieraus für t_{II} den Wert:

$$t_{II} = \frac{1}{2K\Delta p} \frac{s_D}{s} \int_r^H \frac{r^2 + h^2}{3r^2 + 2ra + h^2} \cdot dh$$

$$= \frac{1}{2K\Delta p} \frac{s_D}{s} \left\{ H - r - \left[\frac{2r(r+a)}{\sqrt{r(3r+2a)}} \left(\operatorname{arctg} \frac{H}{\sqrt{r(3r+2a)}} - \operatorname{arctg} \frac{r}{\sqrt{r(3r+2a)}} \right) \right] \right\}.$$

So erhält man schließlich aus $t_I + t_{II} = t$ für den V. K. den Ausdruck:

$$K = \frac{1}{2\Delta p \cdot t} \frac{s_D}{s} \left\{ H + r \left(\ln \frac{2r+a}{r} - 1 \right) - \left[\frac{2r(r+a)}{\sqrt{r(3r+2a)}} \left(\operatorname{arctg} \frac{H}{\sqrt{r(3r+2a)}} - \operatorname{arctg} \frac{r}{\sqrt{r(3r+2a)}} \right) \right] \right\}.$$

Bestimmt man also durch Abzählen der aufsteigenden Dampfblasen die Zeit t , die eine einzelne Blase zu ihrer Entwicklung braucht¹⁾, mißt man weiter mittels eines Mikroskops von großer Brennweite die Scheitelhöhe H der sich ablösenden Blasen und die Tiefe a , bis zu der das Wasser in das als Siedeherd verwendete Glasröhrchen eindringt, so könnte man aus dem Radius r des Glasröhrchens und dem bekannten Verhältnis s_D/s mittels der obigen Formel den V. K. berechnen, falls die Temperatur auf der Oberfläche der Blase und damit die Größe Δp bekannt wären.

Bestand aber bei dem eingangs erwähnten, ersten Verfahren die Möglichkeit, die Temperatur der verdampfenden Wasserfläche einigermaßen mittels eines Thermoelementes festzustellen, und konnte man im zweiten Verfahren, bei langsamer Verdunstung aus größerer Tiefe, die Temperatur des Wassermeniskus im Röhrchen mit der des Bades gleichsetzen, so läßt sich im vorliegenden Falle die Temperatur, die an der Oberfläche der Blase herrscht, aus einleuchtenden Gründen kaum direkt ermitteln.

Bošnjaković nimmt an²⁾, daß die Temperatur der Blasenoberfläche durch Verdampfung bis auf den normalen Siedepunkt sinkt, der dem Druck (Luftdruck + hydrostatischer Druck + mittlerer Kapillardruck) entspricht. Das wird für größere Blasen zutreffen, obwohl ein wenn auch kleiner Temperaturunterschied grundsätzlich vorhanden sein muß, falls die Blase überhaupt wachsen soll. Wir wollen aber hier für unsere Rechnung im bewußten Gegensatz zu den tatsächlichen Verhältnissen im Gegenteil

¹⁾ Man muß über eine längere Zeit zählen und das Mittel nehmen, da der Grad der Überhitzung am Ort des Siedeherdes infolge der Strömungen ständig etwas wechselt. — ²⁾ Techn. Mech. u. Thermodynamik 1, 358, 1930.

annehmen, daß die verdampfende Oberfläche der wachsenden Blase trotz des Wärmeentzuges, der beim Verdampfen stattfindet, dieselbe Temperatur hat, wie man sie im Innern der überhitzten Flüssigkeit in nächster Nähe des Siedeherdes mittels eines Thermoelementes mißt. Mit einem zweiten Thermoelement wird gleichzeitig im darüber befindlichen Dampfraum oder besser in einem eigenen Regnaultschen Siedegefäß die normalerweise dem herrschenden Luftdruck entsprechende Siedetemperatur bestimmt. Der Unterschied zwischen den beiden Temperaturen zugehörigen Siededruck (mit Berücksichtigung des hydrostatischen und des kapillaren Druckes in der Blase) wurde dann als Δp in der letzten Formel eingesetzt. Man berechnet so einen „scheinbaren“ V. K. und kann versuchen, durch Verändern der Weite des Röhrchens beziehungsweise der Größe der Dampfblasen und durch Verändern des Grades der Überhitzung einen Einblick in die Größe des Fehlers zu erhalten, der durch die Annahme der Temperaturgleichheit von Oberfläche und Flüssigkeit begangen wird.

Dieser Fehler ist zweifellos für große Blasen am größten, so daß an ihnen viel zu niedrige Werte des V. K. erhalten werden. Aber je kleiner die Bläschen bleiben, desto größer wird die Wärmeübergangszahl für die Wärmebewegung aus dem überhitzten Wasser in die verdampfende Oberflächenschicht der Blase und damit auch die Temperaturdifferenz ihrer Oberfläche gegenüber der des gesättigten Dampfes, wenn auch infolge der Abkühlung beim Verdampfen eine Gleichheit dieser Oberflächentemperatur mit der im Innern der Flüssigkeit gemessenen auch bei den kleinsten Bläschen nicht zu erwarten ist.

In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis einer Messungsreihe enthalten, in der als Siedeherd Röhrchen sehr verschiedener Weite verwendet wurden, während der Überhitzungsgrad sich nicht stark änderte. Es bezeichnet r den inneren und r_a den äußeren Radius des als Siedeherd verwendeten Röhrchens, $R = \frac{H^2 + r^2}{2H}$ den der Blase im Moment des Ab-

r mm	r_a mm	R mm	a mm	Δp mm Hg	t sec	$K \cdot 10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec mm Hg}}$
2,14	3,26	2,60	− 0,40	46,2	0,648	2,6
1,57	1,79	2,10	− 0,33	46,2	0,405	3,6
1,05	1,82	1,78	+ 0,08	46,3	0,338	4,3
0,526	0,94	1,31	0,24	38,9	0,249	6,1
0,242	0,57	1,09	0,35	32,8	0,202	8,2
0,118	0,21	0,69	0,09	36,6	0,072	14,0

hebens und a die jedesmalige Eindringtiefe des Wassers in das Röhrchen nach Abheben der Blase; weiter Δp die Differenz zwischen dem Sättigungsdruck, wie er der in nächster Nähe des Siedeherdes in der Flüssigkeit gemessenen Temperatur zugehört und demjenigen Sättigungsdruck, wie er sich aus der gemessenen normalen Siedetemperatur unter Berücksichtigung des Druckes der über dem Siedeherd befindlichen Wassersäule und des Kapillardruckes ergibt; endlich t die Zeit, die im Mittel zur Bildung einer einzelnen Blase nötig war. Diese Zeit konnte bis zu $\frac{1}{4}$ sec durch einfaches Abzählen einer großen Anzahl von Blasen gemessen werden. Bei rascherer Blasenfolge mußte die Zählung durch photographische Registrierung erfolgen, was aber hier nicht weiter beschrieben werden soll.

Wie die in der letzten Vertikalreihe verzeichneten Zahlen erkennen lassen, ist mit weiterer Verkleinerung von Siedeherd und Blase eine noch weitere beträchtliche Zunahme des scheinbaren V. K. mit Sicherheit vorauszusehen. Der wahre V. K. *reinsten* Wasserflächen in den eigenen Dampf wird also einen viel höheren Wert als $14 \cdot 10^{-6}$ cm/sec mm Hg aufweisen können, wenn auch nicht zu erwarten ist, daß er die Maximalwerte erreicht, wie sie aus gaskinetischen Betrachtungen für die isotherme Verdampfung in ein Vakuum wiederholt berechnet worden sind¹⁾. Für Temperaturen unter 0° C hat das schon Alty an Wasser untersucht²⁾ und nur etwa 4% des gaskinetischen Maximalwertes gefunden. Aber auch die Auffassung über den Aufbau der Flüssigkeiten als kristallähnliche Systeme spricht gegen die einfache kinetische Theorie und läßt es als möglich erscheinen, daß ein großer Teil der Dampfmoleküle auch an reinsten Wasserflächen durch Reflexion am Übergang zwischen den beiden Aggregatsformen gehindert wird und der Knudsen'sche Akkomodationskoeffizient weit unter Eins bleibt.

Verwendet man ein und denselben Siedeherd ($r = 0,435$ und $r_a = 0,584$ mm), verändert aber den Grad der wieder in nächster Nähe des Siedeherdes gemessenen Überhitzung ($\Delta \vartheta$) und damit den Wert von Δp , so steigt der scheinbare V. K. auch mit der Überhitzung, wie der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Auch dieser Gang wird in erster Linie mit der Kühlung der Blasenoberfläche durch den Verdampfungsvorgang zusammenhängen. Da der Wärmeentzug für Blasen von fast gleicher Größe der gleiche ist, wird die durch ihn bewirkte Herabsetzung von Δp bei kleinen Werten des Δp mehr

¹⁾ Zuerst von H. Hertz, Ann. d. Phys. 17, 177, 1882; weiter M. Knudsen, ebenda 47, 697, 1915. — ²⁾ Phil. Mag. 15, 82, 1933.

$\Delta \vartheta$ ° C	R mm	a mm	Δp mm Hg	t sec	$K \cdot 10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec mm Hg}}$
0,51	1,17	0,38	9,65	1,36	4,0
1,03	1,20	0,39	23,7	0,369	6,1
1,22	1,22	0,36	28,8	0,301	6,6
2,15	1,36	0,35	55,1	0,124	9,5

ausgeben, als bei großen. Die entgegengesetzte Wirkung, die die bei langsamer Blasenbildung vermehrte Wärmezufuhr aus dem Innern der Flüssigkeit auszuüben imstande wäre, vermag dagegen nur zum Teil aufzukommen. Auch das Anwachsen der Strömungen mit steigender Überhitzung des Wassers könnte wegen des verbesserten Temperatenausgleiches zwischen Flüssigkeit und Blasenoberfläche an dieser Zunahme des scheinbaren V. K. beteiligt sein. Doch zeigte sich der V. K. von der Lage des Siedeherdes im Gefäß unabhängig, was auf einen nicht sehr großen Einfluß der Strömungen hindeutet.

Zum Schlusse ist es mir ein Vergnügen, den Herren stud. phys. Ernst Goldmann, Wilhelm Prüger und Herbert Schuh für wertvolle Mithilfe bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die charakteristischen Größen der Glimmentladung unter Berücksichtigung der Übertemperatur*).

Von **Heinz Fischer** in Darmstadt.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1938.)

Es wird die Möglichkeit diskutiert, aus dem Verhalten von Stromstärke, Kathodenfall und Fallraumdicke Aussagen zu machen über die Ionenbeweglichkeit und die Abhängigkeit des γ -Koeffizienten von der Ionengeschwindigkeit v^+ . Bei der vorliegenden Entladung in He (1 bis 5 Torr) ergab sich $v^+ > b^+ \cdot E$. Keinesfalls gilt daher das \sqrt{E} -Gesetz. Eine Zunahme von γ mit der Ionengeschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden. Damit war es möglich, den Einfluß zu erfassen, den Übertemperaturen auf die Größen der Entladung haben. Die Definition einer die Entladung bestimmenden Gasdichte gestattete es, Charakteristiken konstanter Gasdichte zu ermitteln. Danach bestimmen die Übertemperaturen den Kurvenverlauf. Die Richtigkeit der Dichtekorrektion wird experimentell geprüft.

I. Einleitung.

In der Glimmentladung können bedeutende örtliche Übertemperaturen und damit Gasdichteerniedrigungen auftreten. Da bekanntlich die *Gasdichte* und nicht der experimentell meßbare *Gasdruck* für Ionisierungsvorgänge der bestimmende Parameter ist, haben solche Dichteänderungen einen Einfluß auf die charakteristischen Größen der Entladung: Stromdichte, Kathodenfall und Fallraumdicke. Ein Versuch, den Einfluß der Übertemperaturen zu berücksichtigen, liegt von Güntherschulze¹⁾ vor, der unter Verwendung vereinfachender Ansätze den Temperaturverlauf zwischen der Kathode und der Anode berechnete und aus den Übertemperaturen die mittlere Gasdichte im *gesamten* Entladungsraum bestimmte. Diese mittlere Gasdichte wurde als der die Entladung bestimmende Parameter angenommen. Berücksichtigt man die komplizierten Verhältnisse in der Glimmentladung, so erscheint es unerläßlich, die Unterlagen zur Berechtigung dieser Dichtekorrektion sorgfältig zu diskutieren, insbesondere da feststeht, daß nicht der allgemeinen mittleren Gasdichte, sondern den Verhältnissen um den Glimmsaum ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Dieser Fragenkomplex gewinnt an Interesse, da Güntherschulze und Bär²⁾ neuerdings die Ansicht vertreten, daß allgemein die in der Entladung auftretende Übertemperatur gering und daher ihr Einfluß unbedeutend sei.

*) Habilitationsschrift. — Vorgetragen auf der Gauvereinstagung in Gießen am 5. Februar 1938.

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **49**, 358, 1928. — ²⁾ A. Güntherschulze u. W. Bär, ebenda **107**, 642, 1937.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß normalerweise die Übertemperaturen in der Glimmentladung bedeutend sind. Es wird der Versuch gemacht, in einer Entladung in Helium den Einfluß der Übertemperaturen auf die charakteristischen Größen einzeln zu diskutieren und zu bestimmen. Ausgangspunkt dieser Betrachtungen ist die Raumladungsbeziehung der Glimmentladung. Ihre bisher *nicht bestimmten* Größen, Ionenbeweglichkeit und γ -Koeffizient (Koeffizient der Elektronenablösung an der Kathode) werden aus dem Verhalten der *meßbaren Größen*, Stromdichte, Kathodenfall und Fallraumdicke abgeleitet. Unter Benutzung dieser Ergebnisse wird die Berücksichtigung der Übertemperaturen durchgeführt. Die Richtigkeit der Temperaturbestimmung und -korrektur wird experimentell geprüft. Dabei ergibt sich die von Güntherschulze¹⁾ beobachtete Annahme der Brennspannung, wenn der Kathode eine großflächige Anode angenähert wird, als Temperatureffekt.

II. Theoretischer Teil.

1. Zusammenhang zwischen Kathodenfall, Stromdichte und Fallraumdicke.

Die charakteristischen Größen der Glimmentladung sind durch folgende Raumladungsbeziehung verknüpft:

$$j_k = \frac{E_m^2 \cdot b^+ \cdot l \cdot f(1 + \gamma)}{\pi \cdot d_k}.$$

In dieser Gleichung bedeuten: j_k die Stromdichte der Entladung, E_m die mittlere Feldstärke $= V_k/d_k$, V_k der Kathodenfall, d_k die Fallraum- = Dunkelraumdicke, γ der effektive Koeffizient der Elektronenablösung an der Kathode, $1/l$ die Gasdichte im Fallgebiet der Entladung, b^+ eine Gaskonstante, f eine nicht bekannte Funktion der Feldstärke E . Sie ist ein Maß für die Ionengeschwindigkeit $v^+ = E \cdot b^+ \cdot l \cdot f$.

Die angegebene Raumladungsgleichung leitet sich aus den bekannten Bewegungsgleichungen ab. Sie gilt für ein ebenes Problem, d. h. einzige Koordinate ist der Abstand x eines Aufpunktes von der Kathode. Eine Annahme über den Feldverlauf ist zunächst nicht notwendig. Einzelheiten sind aus der Literatur zu entnehmen²⁾.

Meßbare Größen in der Gleichung sind j_k , V_k und d_k . *Unbekannte Größen* sind zunächst γ , f und bei auftretenden Übertemperaturen auch l . Steenbeck³⁾ hat versuchsweise γ nicht abhängig von der Ionengeschwin-

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **61**, 1, 581, 1930. — ²⁾ Siehe auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Die elektrischen Gasentladungen, Bd. II, S. 69. — ³⁾ Siehe auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Die elektrischen Gasentladungen, Bd. II, S. 71.

digkeit und die Ionengeschwindigkeit direkt proportional der Feldstärke angenommen, also $f = 1$ gesetzt. Von Rogowski¹⁾ stammt ein Ansatz γ etwa exponentiell mit v^+ und $f = 1/\sqrt{E}$.

2. *Ionengeschwindigkeit und γ -Koeffizient.* Das Verhalten der unbekannten Größen γ und f läßt sich unter Benutzung der Raumladungsgleichung experimentell ableiten.

Voraussetzungen. Von γ wird zunächst angenommen, daß es bei vorgegebenem Füllgas Kathodenmaterial und Kathodenoberfläche nur von der Ionengeschwindigkeit an der Kathode v_k^+ abhängt. Es wurde zwar $\gamma f(v_k^+)$ im „Einzelprozeß“ des öfteren untersucht und allgemein bei entgaster Metalloberfläche linear mit der Ionenenergie ansteigend gefunden²⁾. In der Entladung liegen jedoch andere Verhältnisse vor und γ ist durch die Gasaufnahme der Kathode vermutlich maßgebend abgeändert. Obwohl bei Variation von Strom- und Gasdichte Veränderungen der Kathodenoberfläche und ihrer Gasbeladung auftreten, scheint es doch gerechtfertigt, γ zunächst nur abhängig von v_k^+ anzunehmen, da anscheinend in Helium bei sauberen Verhältnissen solche *Veränderungen* nur wenig Einfluß auf den γ -Koeffizienten haben³⁾.

Von der Ionengeschwindigkeit v_k^+ ist anzunehmen, daß sie bei konstantem E_k proportional mit l geht. Außerdem ist v_x^+ eine in der Entladung noch nicht bekannte Funktion von E_x . Aus diesem Grunde wurde in der Raumladungsgleichung $v_x^+ = b^+ \cdot E_x \cdot f \cdot l$ gesetzt.

γ in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit. Man kann in der Raumladungsgleichung eine Größe

$$A = E_m \cdot f \cdot l \cdot b^+ \cdot (1 + \gamma)$$

definieren. Es ergibt sich dann

$$A = \frac{C \cdot j_k \cdot d_k}{E_m};$$

C ist eine Konstante. Man kann annehmen, daß die Feldstärke an der Kathode E_k und damit die Ionengeschwindigkeit v_k^+ zur mittleren Feldstärke E_m in einem konstanten von den Versuchsbedingungen unabhängigen Verhältnis steht. Hält man daher $E_m = \text{const}$, so ist A nur noch von $(1 + \gamma)$ abhängig. Man gewinnt daher die Änderung von $(1 + \gamma)$ mit der

¹⁾ W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936 u. a. a. O. — ²⁾ Siehe auch O. Klemperer, Einführung in die Elektronik, S. 176. — ³⁾ Heinz Fischer, ZS. f. Phys. **108**, 500, 1938.

Relativgeschwindigkeit $v_{k_2}^+/v_{k_1}^+$ aus der Raumladungsgleichung, indem man in der Entladung E_m konstant hält und die Gasdichte $1/l$ variiert.

$$\frac{1 + \gamma_2}{1 + \gamma_1} = \frac{A_2 \cdot l_1}{A_1 \cdot l_2}.$$

Die Ionengeschwindigkeit ergibt sich einfach aus den Kurvenscharen $A f(v_1^+/v_2^+)$ mit E_m als Parameter,

$$A = E_{m_1} \cdot f_1 \cdot b^+ \cdot l(1 + \gamma),$$

$$B = E_{m_2} \cdot f_2 \cdot b^+ \cdot l(1 + \gamma),$$

$$B_1 = E_{m_2} \cdot f_2 \cdot b^+ \cdot l_1 \cdot (1 + \gamma) = A_2 = E_{m_1} \cdot f_1 \cdot l_2 (1 + \gamma),$$

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{E_{m_1} \cdot l_2}{E_{m_2} \cdot l_1}.$$

3. Die Gasdichte. Die Definition einer einheitlichen, die Entladung bestimmenden Gasdichte bietet bei dem in der Entladung vorliegenden Temperaturverlauf Schwierigkeiten (siehe Fig. 1).

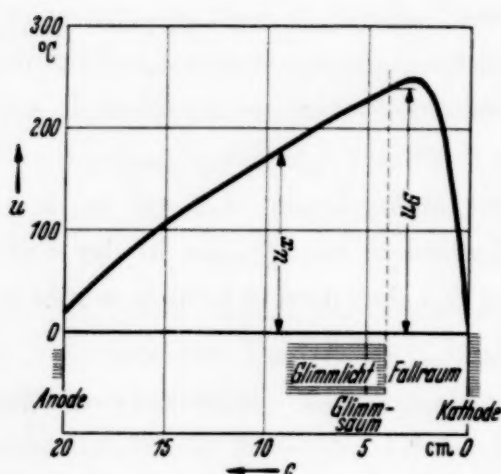


Fig. 1. Temperaturverlauf zwischen Anode und Kathode nach Güntherschulze (l.c.).

Vereinfachend lassen sich zwei verschiedene Gasdichten angeben, welche auf die Größen der Entladung Einfluß haben:

1. Die in die Raumladungsbeziehung eingehende Gasdichte im Fallraum, welche die Ionengeschwindigkeit bestimmt und so die Dunkelraumdicke beeinflusst. Sie ist in erster Näherung durch die mittlere Gasdichte im Fallraum gegeben. Die mittlere Übertemperatur im Fallraum u_{Fall} ist $0,7 - 0,8 u_G$ (u_G = Temperatur am Glimmsaum). Die Ionengeschwindigkeit an der Kathode v_k^+ und damit den γ -Koeffizienten bestimmende Gasdichte liegt zwischen $1/l_{\text{Fall}}$ und dem gemessenen Gasdruck p .

2. Die Gasdichte, von welcher die Trägererzeugung im Gasraum abhängt, und so Stromstärke, Spannung und die Dunkelraumdicke bestimmt. Stromspannungscharakteristiken konstanter Spannungen anzugeben, hängt von der Möglichkeit ab, diese Gasdichte festzulegen. Ihre Definition wird im folgenden Abschnitt versucht.

4. Der Einfluß der Übertemperaturen auf Stromdichte, Kathodenfall und Dunkelraumdicke. a) Stromdichte und Kathodenfall. Die in der Entladung

auffretenden Temperaturerhöhungen können zunächst in zweifacher Weise Einfluß auf die Trägererzeugung und damit die Stromspannungswerte haben:

1. Über die Abhängigkeit des γ -Koeffizienten von v_k^+ ,
2. Durch die Abhängigkeit der Trägererzeugung X im Gasraum¹⁾ von der Gasdichte.

γ -Koeffizient. Die Abhängigkeit des γ -Wertes von der Ionengeschwindigkeit ist, die Ergebnisse der Arbeit vorweggenommen, in He unbedeutend. Damit entfällt auch ein Einfluß der Übertemperaturen auf γ .

Trägererzeugung im Gasraum. Da die Verteilung der Trägererzeugung X im Gasraum noch nicht feststeht, kann nur unter stark vereinfachenden Annahmen der Einfluß erfaßt werden, den die Übertemperaturen auf X haben. Zunächst ist es notwendig, die Gebiete abzugrenzen, in denen Träger erzeugt werden, welche die Größe der Entladung beeinflussen.

Trägererzeugung findet statt im Fallgebiet und im negativen Glimmlicht. Zwar ist die Trägererzeugung im ganzen negativen Glimmlicht bedeutend und überwiegt bei stark anomalem Kathodenfall die Trägererzeugung im Fallgebiet beträchtlich, doch scheinen nur die in kathodennahen Gebieten des Glimmlichts erzeugten Ionen die Kathode zu erreichen und dadurch im Strom der Entladung i_k in Erscheinung zu treten. Die in kathodernen Gebieten erzeugten Ionen und Elektronen fallen der Wiedervereinigung anheim²⁾. Beobachtungen bei behinderter Entladung zeigen, daß das für die Entladung wesentliche Gebiet scharf begrenzt ist. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, liegt in Helium seine Grenze genau bei $x = 2 d_k$.

Fig. 2 zeigt bei konstant gehaltener Stromstärke das Verhalten des Kathodenfalls, wenn der Kathode eine großflächige Anode angenähert wird. Der scharfe Brennspannungsanstieg, der den Beginn der Behinderung der Entladung anzeigt, setzt bei $c = 2 d_k$ ein. Die Grenze $c = 2 d_k$ wurde bei

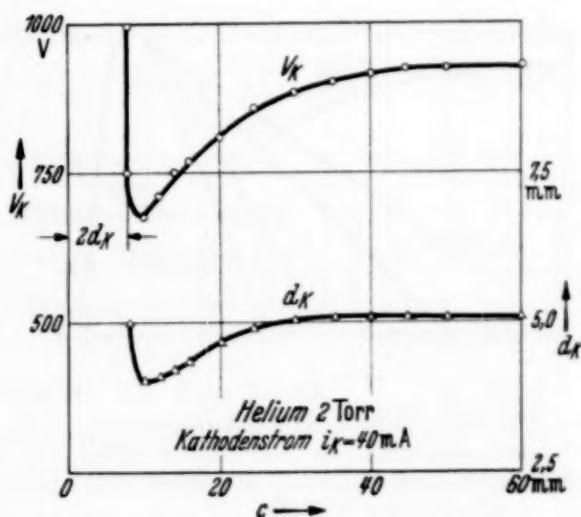


Fig. 2. Das Verhalten von Kathodenfall und Fallraumdicke bei verschiedenen Abständen c von der Kathode.

¹⁾ Die Trägererzeugung im Gasraum sei mit X bezeichnet. — ²⁾ Heinz Fischer, Ann. d. Phys. **27**, 81, 1936.

allen Drucken und anomalen Kathodenfällen beobachtet. Daß die Trägererzeugung außerdem zum großen Teil an dem an den Fallraum angrenzenden Gebiet des Glimmlichts stattfindet, beweist der außerordentlich steile Anstieg der Brennspannung beim Einsatz der Behinderung. Einen weiteren Beweis liefern die bekannten Schattenversuche¹⁾. Neuere Untersuchungen von Brewer und Westhaver²⁾ zeigen direkt, daß nur ein relativ geringer Bruchteil der Träger im Fallraum gebildet wird. Auf die Diskrepanz, die zwischen diesen Experimenten und den Annahmen der derzeitigen Theorie bestehen, die lediglich Trägererzeugung im Fallgebiet erfaßt, sei hingewiesen³⁾. Da offenbar der Trägererzeugung um den Glimmsaum ausschlaggebende Bedeutung zukommt, scheint es gerechtfertigt, eine

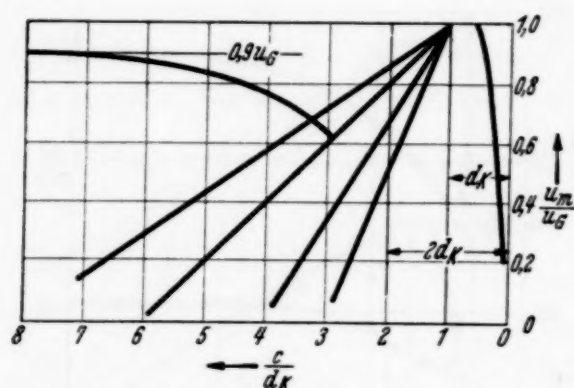


Fig. 3. Skizze des relativen Verlaufs der Übertemperaturen u_x und u_m in Abhängigkeit vom Abstand c der Anode von der Kathode.

mittlere Gasdichte um den Glimmsaum $1/l_m$ als die Entladung bestimmende Größe einzuführen. $1/l_m$ soll sich ergeben, wenn man $0,9 u_G$ (Temperatur am Glimmsaum, siehe Temperaturverlauf Fig. 1) einsetzt. Zwei Stromspannungswerte gehören also dann zu einer Charakteristik konstanter Gasdichte, wenn sie gleiches $1/l_m$ haben.

Natürlich kann die Annahme, daß $u_m = 0,9 u_G$ ist, nur bei relativ großen Elektrodenabständen c Gültigkeit haben. Für $c < 6 d_k$ ergibt sich in erster Näherung das in Fig. 3 skizzierte Verhältnis von u_m/u_G .

b) *Dunkelraumdicke.* Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichte $1/l_m$ enthalten die Übertemperatur am Glimmsaum u_G . Die Dunkelraumdicke hängt aber außerdem von der Gasdichte im Fallraum $1/l_{\text{Fall}}$ ab. Die mittlere Übertemperatur im Fallraum u_{Fall} ist nur $0,7 u_G$. Die zu den Stromspannungswerten gehörenden Dunkelraumdicken sind daher kleiner als der Gasdichte $1/l_m$ entspricht und müssen durch einen Faktor zusätzlich korrigiert werden.

5. *Ein Temperatureffekt.* Da die in kathodenfernen Gebieten des Glimmlichts erzeugten Ionen und Elektronen durch Wiedervereinigung vernichtet werden, hat die Anwesenheit einer großflächigen Anode in diesen

¹⁾ E. Meyer u. H. Schüler, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918. — ²⁾ A. Keith Brewer u. J. W. Westhaver, Journ. of appl. Phys. **8**, 779, 1937. — ³⁾ Siehe auch A. v. Engel, Die elektrischen Gasentladungen, Bd. II, S. 79.

Gebieten keinen direkten Einfluß auf die Entladung. Die Annäherung einer solchen Anode an die Kathode vergrößert jedoch die Wärmeableitung und verringert die Übertemperaturen. Dies bewirkt bei konstant gehaltenem Gasdruck eine Absenkung des Kathodenfalls. Eine solche Brennspannungsabsenkung wurde von Güntherschulze (l. c.) beobachtet. Bei Richtigkeit der Temperaturbestimmung und Dichtekorrektion läßt sich das Verhalten des Kathodenfalls in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand voraus berechnen.

III. Experimenteller Teil.

1. Versuchsanordnung. 1. Als Entladungsgefäß diente eine große Glasglocke mit aufgeschliffener Grundplatte, an der Umrandung aufgekittet. Die ebene Aluminiumkathode, 58 mm Durchmesser, war wassergekühlt. Anode war ein weiter Aluminiumzylinder. Durch einen Drehmechanismus am Glockenhals konnte der Kathode während des Betriebes eine dritte Elektrode (Hilfselektrode) angenähert werden. Die Hilfselektrode hatte die Form und Größe der Kathode. Einzelheiten der Anordnung sind aus einer früheren Arbeit zu entnehmen¹⁾.

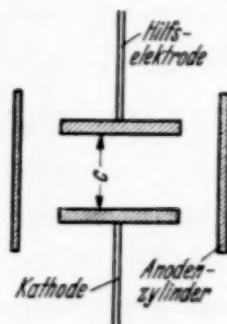


Fig. 4. Anordnung der Elektroden.

Die Messungen wurden in Helium bei Drucken zwischen 0,5 bis 4 Torr und anomalen Kathodenfällen bis 1500 Volt durchgeführt. Um nichtkontrollierbare Einflüsse von allgemeiner Erwärmung des Gases und der Glaswände zu vermeiden, wurden die Meßwerte unmittelbar nach dem Einschalten der Entladung abgelesen. Die Eindeutigkeit solcher Meßpunkte wurde sichergestellt. Da die Anode (meist Al-Zylinder) in das Glimmlicht hineinragte, entsprachen die gemessenen Brennspannungen auf wenige Volt genau den Kathodenfällen. Dies gilt auch, wenn der Kathode die Hilfselektrode angenähert wird.

2. Gasreinigung. Das Gas wurde sorgfältig gereinigt und seine Reinheit laufend kontrolliert. Als einzige Verunreinigung waren H_α und H_β im Spektrum zu beobachten. Gute Hilfe bei der Gasreinigung leistete ein Entladungsrohr mit Mg-Elektroden, wie es von Weizel²⁾ angegeben wurde. Die Beseitigung der Oxydhaut auf der Kathode nach mehrtägiger Strombelastung war an dem raschen und großen Kathodenfallanstieg leicht zu überwachen. Allerdings war kaum zu vermeiden, daß gelegentlich während

¹⁾ W. Weizel u. H. Fischer, Ann. d. Phys. **24**, 209, 1935. — ²⁾ W. Weizel, ZS. d. techn. Phys. **1**, 1938.

des Betriebes aus dem Entladungsraum anscheinend Spuren von Oxyden wieder auf die Kathodenoberfläche gelangten, den γ -Koeffizienten vergrößerten und damit den Kathodenfall herabsetzten. Da jedoch definierte Kathodenoberfläche Voraussetzung unserer Untersuchungen war, wurde die Eindeutigkeit der Versuchsbedingungen durch einen besonderen Standardwert des Kathodenfalls überwacht, der vor und nach jeder Messung eingestellt wurde. Eine weitere Kontrolle ermöglichte diese Empfindlichkeit der mittleren Feldstärke $E_m = V_k/d_k$ gegen Verunreinigungen (siehe Ergebnisse). Da die mittlere Feldstärke in erster Näherung von der Gasdichte unabhängig ist, hatten Beobachtungen von E_m den Vorteil, daß bei Messungen bei verschiedenen Gasdrücken zur Kontrolle und zur Einstellung des Vergleichswertes nicht ein bestimmter Gasdruck zwischen den einzelnen Messungen umständlich erst wieder eingestellt werden mußte. Trotz aller Vorsicht war es gelegentlich bei stark geänderten Versuchsbedingungen schwierig, den Standardwert zu halten. Meßpunkte, deren Abweichung über $\pm 3\%$ lagen, wurden verworfen.

3. *Die Bestimmung der Übertemperaturen.* Die Bestimmung der örtlichen Gastemperaturen in den verschiedenen Gebieten der Entladung ist bisher noch nicht einwandfrei durchgeführt. Um die Temperaturen festzustellen, ist man daher auf indirekte Beobachtungen angewiesen, indem man den weitgehend bekannten relativen Temperaturverlauf zwischen Kathode und Anode benutzt und die quantitativen Werte etwa aus der meßbaren mittleren Übertemperatur oder aus dem Wärmeabfluß nach den Wänden des Entladungsraumes bestimmt. Ein Versuch zu solcher Temperaturbestimmung wurde von Güntherschulze (l. c.) unternommen, der für ein ebenes Problem den Temperaturverlauf zwischen Anode und Kathode berechnete (siehe Fig. 1). Da unsere Versuchsanordnung als ebenes Problem gelten kann, bedienen wir uns zur Temperaturbestimmung dieser Ansätze. Der Temperatursprung an der Kathode und der Anode wurde von uns nicht berücksichtigt. Die Gasdichte wurde aus der Formel von Sutherland berechnet. Einzelheiten sind aus der Arbeit von Güntherschulze zu entnehmen.

Nachdem Güntherschulze und Bär (l. c.) neuerdings die Ansicht vertreten, daß in der Glimmentladung ganz allgemein nur unbedeutende Temperaturen vorkommen sollen, wurde die Richtigkeit der von uns gerechneten Übertemperaturen durch die experimentelle Bestimmung der mittleren Übertemperatur nachgeprüft. Dazu wurde das in Fig. 5 skizzierte Entladungsgefäß benutzt.

Die mittlere Übertemperatur ergab sich aus der Druckzunahme nach dem Einschalten der Entladung. Da die Dunkelräume der Entladung bei den verwendeten Gasdrücken gemessen am Elektrodenabstand klein waren, etwa $20 d_k$, ist die Übertemperatur am Glimmsaum $u_G \sim 2 u_{\text{Mittel}}$ (siehe Temperaturverlauf Fig. 1). Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Fig. 6 dargestellt.

Die aus den mittleren Übertemperaturen experimentell bestimmten Werte liegen zwar niedriger, sind jedoch mit den gerechneten Temperaturen vergleichbar. Die größte Verschiedenheit tritt nach kleinen Gasdrücken auf. Dies kommt vermutlich daher, daß dann in dem zwangsläufig benutzten kleinen Entladungsgefäß (Fig. 5) die Entladung durch die begrenzenden Glaswände beschränkt und die Übertemperatur sekundär herabgesetzt wird.

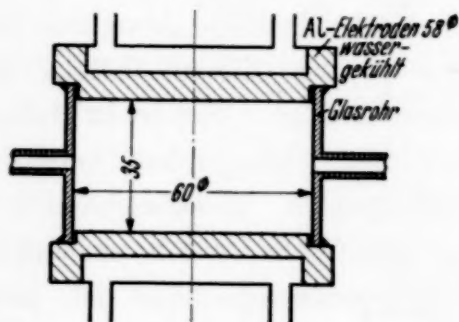


Fig. 5. Entladungsgefäß zur Bestimmung der mittleren Übertemperatur in der Entladung.

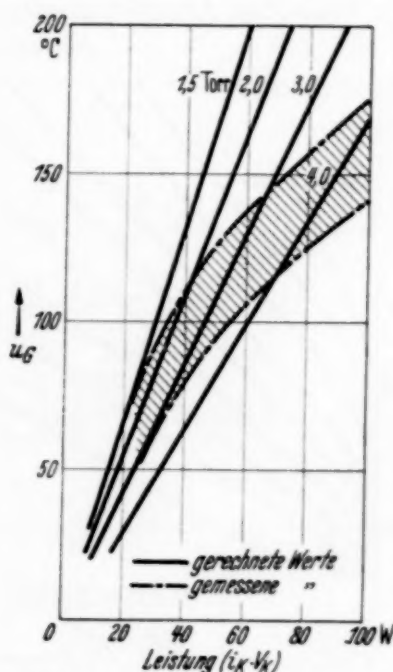


Fig. 6. Vergleich der gerechneten Übertemperaturen u_G mit denen aus der allgemeinen mittleren Übertemperatur bestimmten.

Güntherschulze und Bär (l.c.) fanden in einem ähnlichen Entladungsrohr viel kleinere Übertemperaturen als wir. Die Ursache ist darin zu suchen, daß diese Verfasser bei sehr niedrigen Gasdrücken arbeiteten (10^{-2} Torr). Bei höheren Drücken geben Güntherschulze und Bär leider nur Übertemperaturen bei kleinen Leistungen an. Diese Werte stimmen mit den unsrigen überein.

IV. Ergebnisse.

1. γ -Koeffizient und Ionenbeweglichkeit. Es wurden in Helium, mit reiner Al-Kathode in einem Druckbereich zwischen 1 bis 4 Torr-Stromspannungs-Dunkelraumcharakteristiken aufgenommen und die Größen A

bestimmt. Aus ihrem Verhalten wurden die Eigenschaften von γ und f (siehe theoretischer Teil) ermittelt.

Aus den Kurvenscharen geht hervor, daß $(1 + \gamma)$ mit der Ionen- geschwindigkeit nicht zunimmt. Bekanntlich liegt die den γ -Koeffizienten bestimmende Gasdichte zwischen den Grenzen $1/l_{\text{Fall}}$ und dem Gasdruck p . In Fig. 8 ist der Vergleich der auf $1/l_{\text{Fall}}$ mit den auf p bezogenen Werten durchgeführt¹⁾.

Die $(1 + \gamma)$ -Werte fallen, wenn man $1/l_{\text{Fall}}$ zur Rechnung benutzt, sie steigen für p . Da das richtige $(1 + \gamma)$ zwischen diesen Grenzen liegt und in jedem Falle die Abweichungen von 1 klein sind, ergibt sich, daß in erster

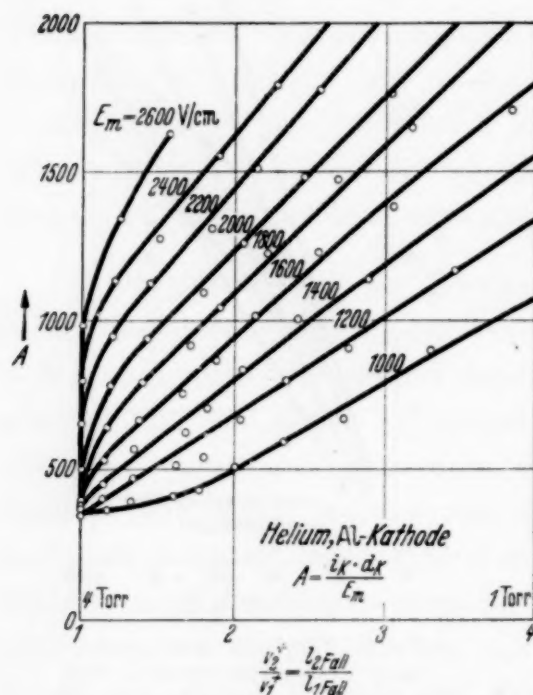


Fig. 7. Größe A in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit für verschiedene Feldstärken E_m .

Nach diesen Ergebnissen nimmt f eindeutig mit der Feldstärke zu. Dies bedeutet, daß die Ionengeschwindigkeit noch größer ist als sie dem E -Gesetz entspricht. Keinesfalls gilt daher das \sqrt{E} -Gesetz. f bleibt immer > 1 , selbst wenn man versuchsweise u_G statt $0,7 u_G$ für die Ermittlung der Gasdichte $1/l_{\text{Fall}}$ benutzt.

2. Die mittlere Feldstärke. Es folgt aus der Raumladungsbeziehung, daß bei einem geschwindigkeitsunabhängigen γ die mittlere Feldstärke E_m

¹⁾ Die Werte A für $v_2^+/v_1^+ = 1$ (4 Torr) und Werte für $E_m = 1000$ Volt/cm (Nähe des normalen Kathodenfalls) fallen heraus. $(1 + \gamma)$ wurde daher auf $v_2^+/v_1^+ = 1,4$ bezogen. — ²⁾ Heinz Fischer, l. c.

Näherung γ mit der Ionengeschwindigkeit nicht zunimmt. Es besteht noch die Möglichkeit, daß γ durch Änderung des Gasgleichgewichts an der Kathode mit abnehmender Gasdichte wirklich kleiner wird und die bei den auf $1/l_{\text{Fall}}$ bezogenen Werte beobachtete Abnahme von $(1 + \gamma)$ mit diesem Effekt zusammenhängt. Dies ist in Helium bei den vorliegenden Versuchsbedingungen unwahrscheinlich²⁾.

Die Größe f , welche ein Maß für die Ionenbeweglichkeit ist, zeigt folgendes Verhalten (Fig. 9.) Auch hier sind die Werte, welche sich ohne Temperaturkorrektur ergeben, zum Vergleich mit den korrigierten Werten zusammengestellt.

von der Gasdichte unabhängig ist. Die Untersuchungen ergaben, daß diese Forderung in erster Näherung für den gemessenen Druckbereich von 0,5 bis 4 Torr erfüllt ist. Bei genauerer Betrachtung nimmt die mittlere Feld-

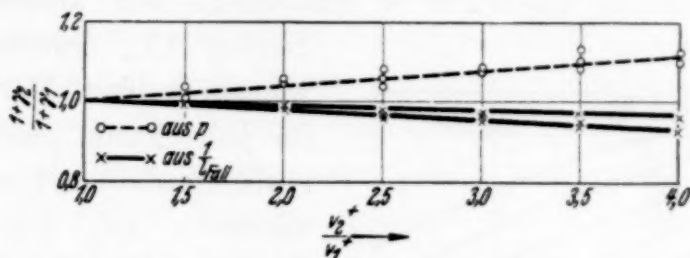


Fig. 8. Verlauf von $(1 + \gamma)$ mit der Ionengeschwindigkeit a) $l/l_{\text{Fall}} =$, b) p zur Bestimmung benutzt.

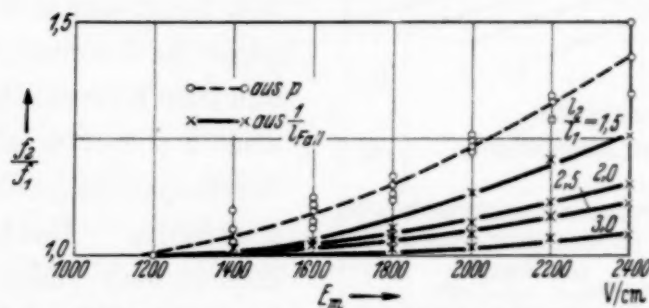


Fig. 9. Verlauf von f in Abhängigkeit von der Feldstärke E_m ; a) temperaturkorrigierte Werte, b) nicht korrigierte Werte.

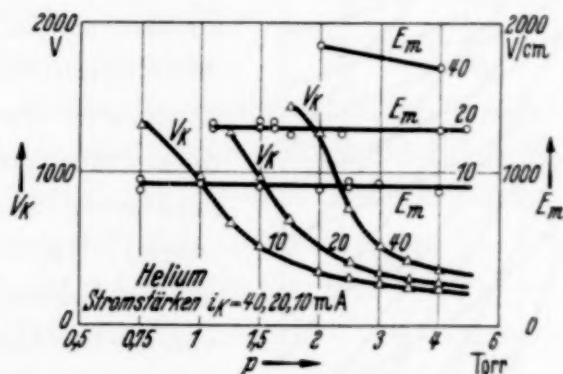


Fig. 10. Verlauf der mittleren Feldstärke und des Kathodenfalls in Abhängigkeit von der Gasdichte bei konstanter Stromstärke.

stärke bei kleineren Gasdichten zu, doch ist für die beobachteten Feldstärken die Änderung 10%.

Wie aus Fig. 10 hervorgeht, ist der Einfluß der Gasdichte auf E_m neben der ebenfalls eingetragenen Änderung des Kathodenfalls unbedeutend.

Spuren von Verunreinigungen an der Kathodenoberfläche setzen die mittlere Feldstärke herab. Ebenfalls wird E_m herabgesetzt in einer Entladung mit zusätzlicher Trägererzeugung durch eine Hilfselektrode. Dasselbe gilt für Glimmentladungen mit Hohlkathode. Naturgemäß haben Über-temperaturen keinen Einfluß auf E_m .

3. *Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichte.* Die Definition einer Gasdichte $1/l_m$ ermöglicht die Bestimmung von Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichte. Fig. 11 zeigt, wie aus Charakteristiken konstanten Gasdrucks p Charakteristiken konstanter Gas-

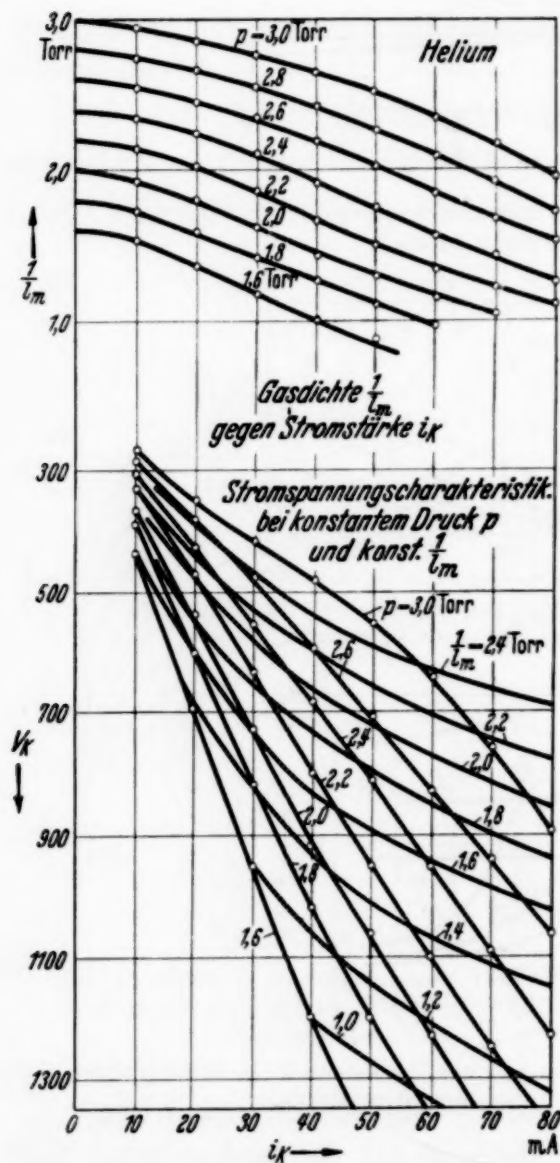


Fig. 11. Bestimmung von Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichten $1/l_m$.

dichten $1/l_m$ zweckmäßig gewonnen werden. Man berechnet für jeden Punkt einer Charakteristik konstanten Gasdrucks die Gasdichte $1/l_m$ und erhält so $1/l_m$ in Abhängigkeit von der Stromstärke und dem Kathodenfall. Trägt man z. B. $1/l_m$ und V_K gegen die Stromstärke auf, so erhält man Kurvenscharen von $1/l_m$ und V_K mit p als Parameter. Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichten $1/l_m$ lassen sich dann aus dem Diagramm (Fig. 11) entnehmen.

Die untere Hälfte der Figur enthält sowohl die gemessenen Stromspannungscharakteristiken konstanten Gasdrucks als auch die aus ihnen gewonnenen Kurven konstanter Gasdichte. In der oberen Hälfte der Figur sind die Gasdichten in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen. Wie aus den Kurven hervorgeht, ist der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Stromspannungswerte bedeutend und bei großen Stromstärken für den Kurvenverlauf bestimmend.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist in erster Näherung die Ionen-geschwindigkeit $v^+ = l \cdot b^+ \cdot E$ und γ von v_K^+ unabhängig. Haben die hier angegebenen Charakteristiken wirklich eine konstante Gasdichte, dann muß $j_K \cdot d_K / E_m^2 = C$ eine Konstante sein. Fig. 12 zeigt das Verhalten der Größe C für eine Charakteristik konstanten Gasdrucks p und für konstantes $1/l_m$.

Während bei konstantem p die Größe C mit der Stromstärke etwa linear ansteigt, ist sie für $1/l_m$ annähernd konstant. Der leichte Anstieg bei großen Stromstärken rührt daher, daß in Wirklichkeit $v^+ > b \cdot +E$ ist.

4. *Dunkelräume bei konstanter Gasdichte.* Trägt man die Dunkelraumdicke d_K gegen den Kathodenfall V_K auf, so nimmt d_K zunächst ab, durchläuft bei konstantem p ein Minimum und steigt anschließend mit V_K etwa linear wieder an. Bei Kurven mit konstant gehaltenem $1/l_m$ tritt kein Minimum auf. Die Dunkelräume bleiben bei großen Kathodenflächen konstant. Zu diesem Ergebnis gelangte auch Güntherschulze (l. c.).

5. *Ein graphisches Verfahren zur Temperaturkorrektur.* Man kann die beobachtete Tatsache, daß durch Berücksichtigung der Übertemperatur die Dunkelraumdicken zu großen Kathodenfällen hin konstant werden, dazu benutzen, um die gerechnete

Dichtekorrektur graphisch vorzunehmen. Extrapoliert man die bei konstantem Gasdruck gemessenen d_K/V_K -Kurven vom Minimum horizontal zur V_K -Achse, so sind diese Kurven annähernd identisch mit den Kurven konstanter Gasdichte $1/l_m$. Die dazugehörigen Stromspannungs-

charakteristiken konstanter Gasdichte erhält man dann aus den Schnittpunkten dieser d_K/V_K -Kurven konstanter Gasdichte mit den d_K/V_K -Kurven konstanten Gasdrucks. Die zu den Schnittpunkten gehörenden Stromwerte der Kurven konstanten Gasdrucks sind die Stromwerte der Kurve konstanter Gasdichte $1/l_m$ (siehe Fig. 13).

Der untere Teil der Figur enthält die Stromspannungskurven konstanten Gasdrucks und konstanter Gasdichte. In der oberen Hälfte sind die Dunkelraumdicken eingezeichnet. Ein Vergleich der so graphisch gewonnenen Werte mit den gerechneten Werten ergab eine Übereinstimmung innerhalb 4%.

6. *Ein Temperatureffekt.* Die Absenkung des Kathodenfalls, wenn der Kathode eine im Glimmlicht stehende, großflächige Anode angenähert wird, ist ein Temperatureffekt und läßt sich aus der Übertemperatur und ihrer Korrektur berechnen¹⁾. Die Rechnung erfolgt in schrittweiser Näherung.

¹⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck (Die elektrischen Gasentladungen, Bd. 2, S. 106) deuten die Möglichkeit an, den Effekt mit Übertemperaturen in Verbindung zu bringen.

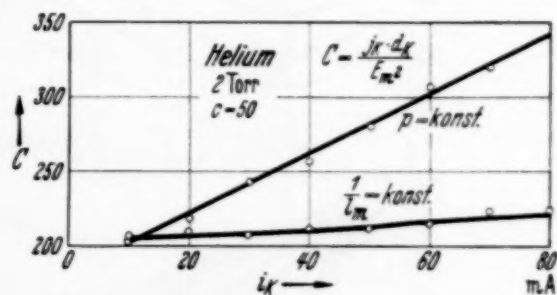


Fig. 12. Verhalten der Größe C bei konstant gehaltenem p und $1/l_m$.

In erster Näherung wird zur Bestimmung der sich einstellenden Übertemperaturen angenommen, daß sich die Leistung $V_K \cdot j_K$ und d_K mit dem Anodenabstand c nicht ändern. Unter dieser Annahme wird u'_m und $1/l'_m$ in Abhängigkeit von c berechnet. Aus der bereits früher bestimmten Abhängigkeit des Kathodenfalls und der Dunkelraumdicke von der Gas-

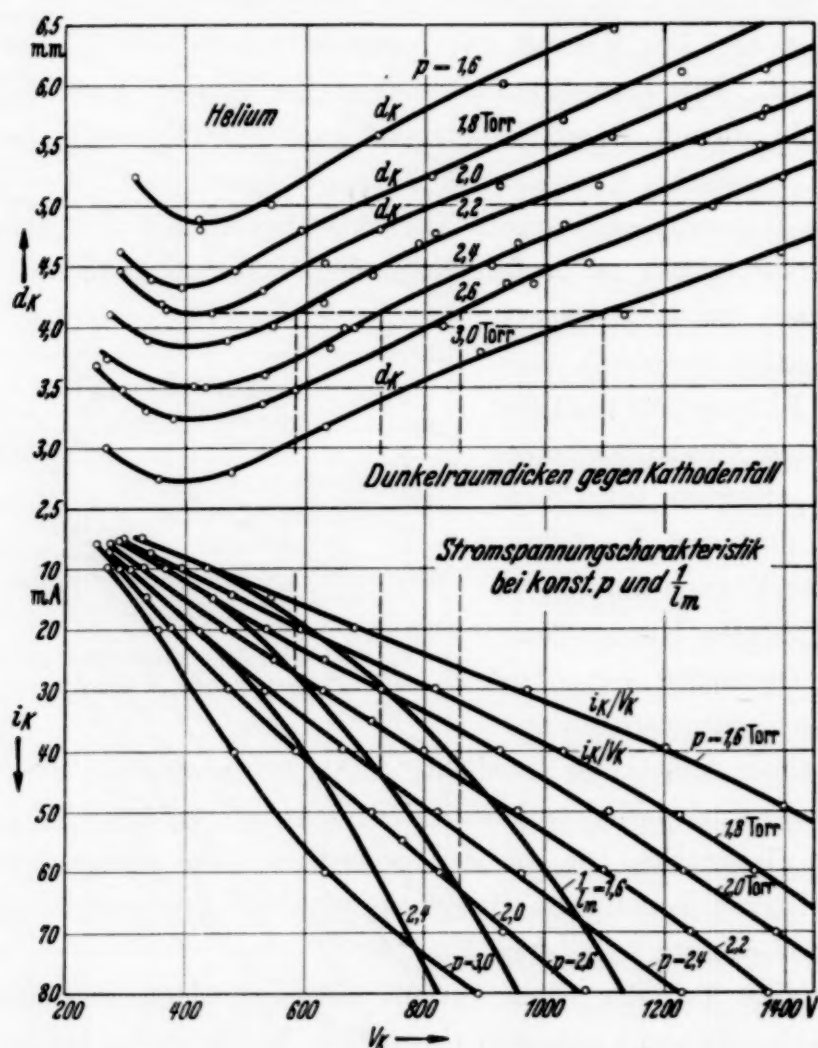


Fig. 13. Bestimmung von Stromspannungscharakteristiken konstanter Gasdichten durch Extrapolation der Dunkelraumdicken.

dicke $1/l_m$ bestimmt man nun die zu $1/l'_m$ gehörigen V'_K - und d'_K -Werte und benutzt in zweiter Näherung diese neuen Werte zur Bestimmung von u''_m und $1/l''_m$. Aus diesen Werten gewinnt man die endgültigen Kathodenfälle und Dunkelraumdicken. Der Vergleich der so berechneten Kathodenfälle und Dunkelraumdicken mit experimentell gemessenen Werten ist in Fig. 14 durchgeführt.

Fig. 12 zeigt den Verlauf des Kathodenfalls V_K , der Dunkelraumdicke d_K und der Feldstärke E_m bei $p = 1,6$ Torr und 40 mA, wenn die als Anode

geschaltete Hilfselektrode der Kathode angenähert wird. Kurve 1 wurde berechnet, Kurve 2 gemessen. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist bis $c > 4 d_K$ gut, bei kleinerem c ist von vornherein keine Überein-

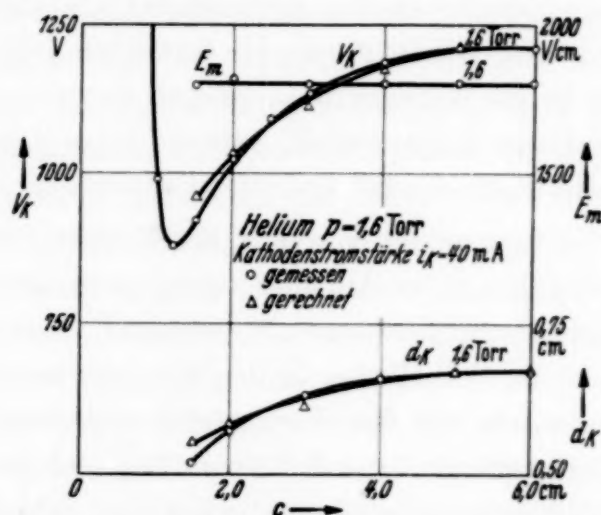


Fig. 14. Einfluß des Kathodenabstands c auf den Kathodenfall, die Dunkelraumdicke und die mittlere Feldstärke.

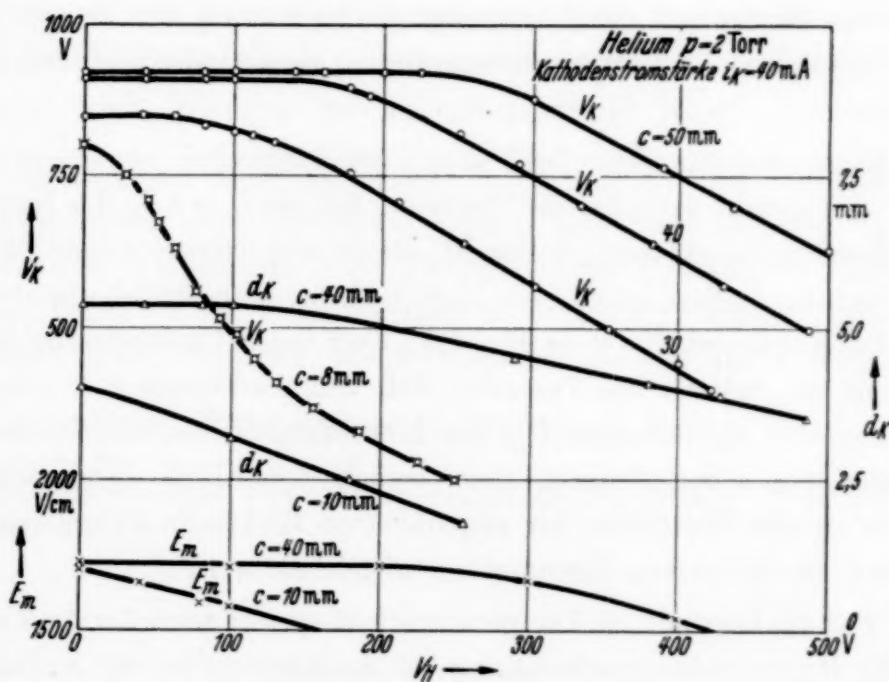


Fig. 15. Kathodenfall, Dunkelraumdicke und mittlere Feldstärke bei negativen Potentialen V_H der Hilfselektrode bei verschiedenen Abständen c .

stimmung der gerechneten mit der experimentellen Kurve zu erwarten, da hier die Entladung durch die Anwesenheit der Anode *direkt* beeinflusst wird. Wie aus Fig. 15 hervorgeht, werden bei Abständen $c < 4 d_K$ die Entladungsbedingungen durch die Anwesenheit einer großen Elektrode im

Glimmlicht abgeändert, so daß bei festgehaltener Stromstärke der Kathodenfall nicht mehr ausschließlich durch die Gasdichte $1/l_m$ bestimmt wird. Benutzt man nämlich die angenäherte Elektrode als Hilfselektrode (in diesem Falle ist der Zylinder Anode), so haben bei Abständen $c > 4 d_K$, wo der Kathodenfall ausschließlich durch die Gasdichte $1/l_m$ bestimmt wird, selbst bedeutende an die Hilfselektrode gelegte negative Spannungen V_H keinen Einfluß auf den Kathodenfall, während bei $c < 4 d_K$ schon kleine Spannungen V_H den Kathodenfall bedeutend absenken.

Da andere Deutungen der von uns als Temperatureffekt erklärten Brennspannungsabsenkung bei Annäherung einer großflächigen Kathode an die Anode verschiedentlich versucht wurden¹⁾, und außerdem nach allgemeiner Ansicht die Verhältnisse in den kathodischen Entladungsteilen zu kompliziert liegen, um mit den verwendeten einfachen Annahmen über das Gebiet der Trägererzeugung und Vernichtung und durch eine mittlere Gasdichte $1/l_m$ erfaßt werden zu können, sollen zum Schluß die Argumente zusammengestellt werden, die beweisen, daß die Brennspannungsabsenkung in der Hauptsache ein Temperatureffekt ist und die Übereinstimmung der gerechneten Kurve mit der gemessenen (siehe Fig. 14) den Beweis sowohl für die Richtigkeit der Temperaturberechnung als auch der Dichtekorrektur liefert:

1. *Gegen* die Annahme, daß der Effekt irgendwie ein „elektrischer Effekt“ ist, spricht zunächst die Tatsache, daß für $c > 4 d_K$ der Kathodenfall vollkommen unabhängig davon ist, ob die angenäherte Anode Elektrode der Entladung, isoliert ist oder als Hilfselektrode beträchtliche Spannungen gegen die Anode erhält (siehe Fig. 15). Daß diese Unempfindlichkeit ein Argument ist, beweist die Tatsache, daß von Abständen $c < 4 d_K$ schon kleine negative Spannungen V_H den Kathodenfall und die Dunkelraumdicke maßgebend beeinflussen. Der Versuch, den Effekt durch Sekundäremission an der Oberfläche der angenäherten Elektrode zu erklären, muß zum Teil aus denselben Argumenten abgelehnt werden.

2. *Für* die Deutung als Temperatureffekt spricht zunächst die Tatsache, daß eine Brennspannungsabsenkung bei Annäherung an die Kathode nur bei großen Stromdichten und Brennspannungen auftritt. Bei Beobachtung der Dunkelraumdicken zeigt sich, daß der Effekt nur auftritt, wenn die Brennspannung so groß ist, daß man sich in der d_K/V_K -Kurve jenseits des Minimums wieder bei ansteigendem d_K befindet (siehe Fig. 13). Der An-

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **61**, 1, 581, 1930; F. M. Penning, ebenda **70**, 782, 1931; W. Weizel u. H. Fischer, Ann. d. Phys. **24**, 209, 1935.

stieg der Dunkelraumdicken ist vermutlich ein Maß für die auftretenden Übertemperaturen. Bei früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei heißer Anode der Effekt beliebig klein wird¹⁾.

3. Den eindeutigsten Beweis dafür, daß die Absenkung des Kathodenfalls ein Temperatureffekt ist, liefert das Verhalten der mittleren Feldstärke E_m . Nach den Beobachtungen des Abschnitts 2 ist bei konstant gehaltener Stromstärke die mittlere Feldstärke in erster Näherung von der Gasdichte unabhängig. Ist daher der Effekt ein Temperatur- bzw. ein Gasdichteeffekt, so wird sich E_m mit c nicht ändern. Fig. 14 zeigt, daß E_m vom Abstand c unabhängig ist. Bei Absenkung der Brennspannung durch andere Einflüsse, z. B. negatives Potential V_H an der Hilfselektrode, wird auch E_m verkleinert (siehe Fig. 15).

Das Verhalten anderer Gase. In diesem Zusammenhang muß die Tatsache erwähnt werden, daß der Effekt, der als Temperatureffekt in allen Gasen auftreten sollte, mit Sicherheit anscheinend nur in H_2 und He beobachtet worden ist²⁾. In anderen Gasen, z. B. N_2 , bleibt der Kathodenfall bei Annäherung der Anode bis zum Einsatz der Behinderung konstant, bei Ne ist er von vornherein leicht ansteigend. Vermutlich kommt dies daher, daß in diesen Gasen der Temperatureffekt durch andere Einflüsse überdeckt wird. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Rau für sein großes Entgegenkommen und die Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst danken. Der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet. Lindes Eismaschinen A.-G., München, stellte kostenlos Helium zur Verfügung.

Darmstadt, Physikalisches Institut der T. H.

¹⁾ Heinz Fischer, Die Naturwissensch. **25**, 331, 1937. — ²⁾ A. Güntherschulze, l. c.

Die Bestimmung der Neutronenmasse durch den Kernphotoeffekt an schwerem Wasserstoff.

Von G. Stetter und W. Jentschke.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1938.)

Es wird die Energie der durch den Kernphotoeffekt entstehenden Protonen genau gemessen. Daraus ergibt sich die Bindungsenergie des Deuterons zu $2,189 \pm 0,022$ MeV und die Masse des Neutrons zu $1,00895 \pm 0,00003$.

Einleitung. Die genaueste Bestimmungsmöglichkeit der Neutronenmasse bietet der Kernphotoeffekt an schwerem Wasserstoff¹⁾. Bei Bestrahlung mit energiereichen γ -Strahlen zerfällt Deuterium in ein Proton und ein Neutron. Ist die Energie der γ -Strahlung bekannt, des weiteren die kinetische Energie der herausgeschleuderten Protonen und Neutronen gemessen, die wegen der sicher sehr kleinen Massenunterschiede der beiden Teilchen als gleich anzunehmen ist, so kann man aus dem Kernprozeß ${}^2_1\text{H} + h\nu = {}^1_1\text{H} + {}^1_0\text{n} + E_{\text{kin}}$ die Bindungsenergie des Deuteriumkerns und die Neutronenmasse bestimmen. Die Massen des leichten und des schweren Wasserstoffatoms sind ja aus massenspektrographischen Messungen genau bekannt.

Chadwick und Goldhaber (l. c.) führten derartige Versuche durch, indem sie die herausgeschleuderten Protonen mit Hilfe einer Ionisationskammer und eines Proportionalverstärkers nachwiesen. Als Strahlungsquelle diente Rd Th, das sich im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten befand. Die wirksame γ -Strahlung ist die des Th C' mit einer Energie von 2,62 MeV. Aus der gemessenen Ionenmenge ist es möglich, die Energie der Protonen und damit auch der Neutronen zu bestimmen. Sie erhielten im Mittel 7200 Ionenpaare. Unter der Annahme, daß zur Erzeugung eines Ionenpaares in Wasserstoff etwa 33 e-Volt erforderlich sind, erhielten sie für die kinetische Energie der Protonen 240000 e-Volt. Hieraus berechnet sich die Bindungsenergie des Deuterons zu 2,14 MeV.

Ising und Helde²⁾ führten die Messungen unter Benutzung eines Elektrometers als Nachweisinstrument aus. Sie fanden 13000 Ionenpaare als mittlere von den Protonen erzeugte Ionenmenge, was einer Bindungsenergie des Deuterons von 1,76 MeV und einer Neutronenmasse von 1,0085 entspricht. Nach diesen Messungen wäre also die Masse des Neutrons von der des Protons nicht sehr verschieden.

¹⁾ J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 479, 1935. — ²⁾ G. Ising u. M. Helde, Nature **136**, 273, 1936.

In jüngster Zeit bestimmten Chadwick, Feather und Bretscher¹⁾ mit einer Wilson-Kammer, deren Gasfüllung zu 40% aus schwerem Methan und zu 60% aus Helium bestand, die Reichweite der bei Bestrahlung mit RdTh entstehenden Protonen. Sie fanden dabei als Mittelwert von 62 ausgemessenen Strahlen eine Reichweite von 0,613 cm in der Gasmischung und errechneten daraus eine Reichweite von 0,88 cm in Wasserstoff, was nach den Messungen von Blackett und Lees²⁾ einer Energie von $1,85 \cdot 10^5$ e-Volt entsprechen würde. Die Bindungsenergie des Deuterons beträgt demnach $2,25 \pm 0,05$ MeV und die Neutronenmasse $1,00902 \pm 0,00006$.

Unsere Versuche, die schon vor Erscheinen dieser letzten Arbeit begonnen wurden, sollten eine Überprüfung bzw. eine möglichst genaue Feststellung des gesuchten Wertes ergeben. Eine genaue Kenntnis der Masse des Neutrons ist ja zur Berechnung von vielen weiteren Massen, die sich aus Kernprozessen ergeben, notwendig. Auffallend ist die große Differenz in den Werten der Neutronenmasse nach den Goldhaber-Chadwickschen Versuchen einerseits und den Ising-Heldeschen Versuchen andererseits, die beide nach derselben Methode durchgeführt wurden. Die Diskrepanz könnte dadurch erklärt werden, daß bei den Versuchen von Chadwick und Goldhaber eine zu kleine Kammer verwendet und dadurch die Ionenmenge zu niedrig gemessen worden war. Andererseits ließ die bei den Versuchen von Ising und Helde auftretende große Streuung in den Ionenmengen von 9000 bis 17000 El.-Q. keine genauen Resultate erwarten, obwohl eine genügend große Kammer verwendet worden war. Bei den Versuchen mit der Wilson-Kammer besteht eine gewisse Schwierigkeit in der Berechnung des Bremsvermögens, des weiteren ist auch die Energie-Reichweitebeziehung für langsame Protonen trotz einer neueren Arbeit von Parkinson, Herb, Bellamy und Hudson³⁾ nicht sehr genau bekannt. Es wurde deshalb nochmals die elektrische Methode verwendet, wobei der zur Bildung eines Ions in Wasserstoff erforderliche Energiebetrag bei ganz kurzen H-Strahlen bestimmt wurde.

Experimentelle Anordnung und Durchführung der Versuche. Als Ionisationskammer diente eine Aluminiumkugel, deren Volumen 1580 cm^3 betrug. Der schwere Wasserstoff wurde aus einer Bombe eingeleitet, die wir von der Norsk-Hydro-Elektrisk-Kvælstofaktieselskab in Oslo bezogen.

¹⁾ J. Chadwick, M. Feather u. E. Bretscher, Proc. Roy. Soc. London (A) **163**, 366, 1937. — ²⁾ P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1932. — ³⁾ D. D. Parkinson, R. G. Herb, J. C. Bellamy u. C. M. Hudson, Phys. Rev. **52**, 75, 1937.

Etwa 98% des Gasinhaltes bestanden aus schwerem Wasserstoff, die restlichen 2% aus leichtem, wie aus Dichtemessungen hervorging. Ein Manometer gestattete den jeweiligen Druck abzulesen, der bei einigen Versuchen bis zu 4 Atm. gesteigert wurde. Die Kammer besaß eine stiftförmige Elektrode, die mit dem Röhrenelektrometer nach Ortner und Stetter¹⁾ verbunden wurde. Als Nachweisinstrument diente ein Schleifenoszillograph. Die Ablenkungen der Stromschleife wurden auf einem ablaufenden Film registriert. Eine zweite Stromschleife markierte die Zeit.

Die Zeitkonstante des Verstärkers betrug nur $5 \cdot 10^{-5}$ sec. Dies hatte den Vorteil, daß die durch die γ -Strahlen hervorgerufenen Sekundärelektronen sich in ihrer Ionisationswirkung nicht überlagern konnten. Dadurch wird ein wesentliches Anwachsen der Unruhe auch bei Anwesenheit starker γ -Strahlung verhindert. Um jedoch die Proportionalität und Frequenzunabhängigkeit des Verstärkers zu wahren, mußte die Aufladezeit der Ladungsträger klein sein gegenüber der verwendeten Zeitkonstanten, durfte also 10^{-6} sec nicht überschreiten. Dies wurde dadurch erreicht, daß wir die hohe Elektronenbeweglichkeit in Wasserstoff ausnutzten. Da die Anwesenheit geringster Spuren von elektronegativen Gasen, also in diesem Falle vor allem von Sauerstoff, sofort die Existenz freier Elektronen verhindern würde, mußte der Wasserstoff besonders sorgfältig gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde in die Kammer Platinmohr gegeben. Dieses begünstigt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, das durch Phosphorpentoxyd, das sich gleichfalls in der Kammer befand, absorbiert wurde.

Um die Wirkung der γ -Strahlung noch weiter auszuschalten, wurde eine Kompensationsschaltung konstruiert, wie sie schon in ähnlicher Weise von Pose²⁾ vorgeschlagen worden war. Es wurden zwei Ionisationskammern gleichen Volumens — die Aluminiumkugel wurde zu diesem Zweck in zwei Hälften unterteilt — gegeneinander geschaltet, um so die Ionisationswirkung von den durch γ -Strahlen ausgelösten Elektronen, die durch beide Kugelhälften liefen, auszuschalten. Da wegen der Feldverhältnisse und der notwendigen kleinen Aufladezeit nur Elektronen als Ladungsträger in Betracht kommen, konnte die Kompensationswirkung nicht einfach durch Umkehrung der Feldrichtung in den beiden Kugelhälften erreicht werden. Vielmehr wurde die notwendige Umkehrung der Spannungstöße durch Einbau einer weiteren Verstärkerstufe erreicht, die an eine der beiden Eingangsrohren angeschlossen worden war. Die Verstärkung der einen Eingangsrohre und

¹⁾ G. Ortner u. G. Stetter, Wien. Ber. **142**, 493, 1933. — ²⁾ H. Pose, ZS. f. Phys. **102**, 379, 1936.

der Umkehrstufe wurde so eingestellt, daß sie zusammen die gleiche Verstärkung erzielten wie die Eingangsröhre, die an die andere Kugelhälfte angeschlossen worden war. Der Erfolg dieser Maßnahmen war jedoch nicht so, daß eine wesentliche Verminderung der durch die γ -Strahlen erzeugten Unruhe eintrat. Es wurde daher zu den endgültigen Versuchen eine einfache Kammer verwendet.

Ein Rd-Th -Präparat, dessen γ -Aktivität 20 mg Radiumäquivalent betrug, wurde in einer Entfernung von 40 cm (von der Mitte der Kugelkammer aus gemessen) aufgestellt. Es wurde mit einem Hohlzylinder aus Blei umgeben, dessen innerer Durchmesser 5 cm und dessen Wandstärke 4 cm betrug. Der Zylinder war vorne durch einen 3 cm dicken Bleiklotz abgeschlossen, der die weichen Komponenten der γ -Strahlung absorbierte, die ja für den Zertrümmerungseffekt unwirksam sind. Der Bleizylinder blendete einen Strahlenkegel aus, der die Ionisationskugel so traf, daß möglichst wenig Wandstrahlung aus dem Al entstand. Das bestrahlte Volumen der Kammer betrug ungefähr 900 cm^3 .

Geeicht wurde die Apparatur dadurch, daß α -Strahlen einer Reichweite von 8 mm in Luft in die Ionisationskammer geschossen wurden. Um eine absolute Messung der erzeugten Ionenmengen durchführen zu können, wurde dieselbe Kammer an das ältere Röhrenelektrometer von Ortner und Stetter¹⁾ angeschlossen, das eine große Zeitkonstante besitzt. Durch einfaches Kurzschließen eines Widerstandes mit einem Taster erfährt ein Influenzring eine Spannungsänderung. Hierdurch wird auf das Gitter der ersten Röhre eine genau bekannte Ladung influenziert. Die Eichung erfolgt auf etwa 1% genau. Durch diese Absoluteichung wird man von der durch die Reichweitenstreuung und Inhomogenität des Präparates bedingten Unsicherheit in der Bestimmung der Ionenmenge frei. Weiter muß man auch die relative Ionisation zwischen Luft und Wasserstoff nicht berücksichtigen.

Die Sättigung wurde durch Veränderung der Kammerspannung geprüft. Es zeigte sich jedoch kein Unterschied in den Ausschlagsgrößen, ob man 300 oder 600 Volt an die Kammer anlegte. Fig. 1 gibt eine Ausschlagsstatistik wieder mit schwerem und leichtem Wasserstoff in der Ionisationskammer bei Atmosphärendruck. 1 mm Ausschlag entsprach 940 Ionen. Die Verstärkerunruhe allein, hervorgerufen durch den Störspiegel der Röhren, gibt Ausschläge bis 3 mm. Die Ausschläge bis 6 mm sind fast ausschließlich durch die von den γ -Strahlen hervorgerufene Unruhe bedingt.

¹⁾ G. Ortner u. G. Stetter, ZS. f. Phys. **55**, 449, 1929.

Die vorkommenden großen Ausschläge sind auf Verseuchung zurückzuführen. Nach Abzug der Unruhe und der Verseuchung erhält man eine Ausschlagsstatistik, wie sie Fig. 2 wiedergibt. Die Ausschläge der Protonen

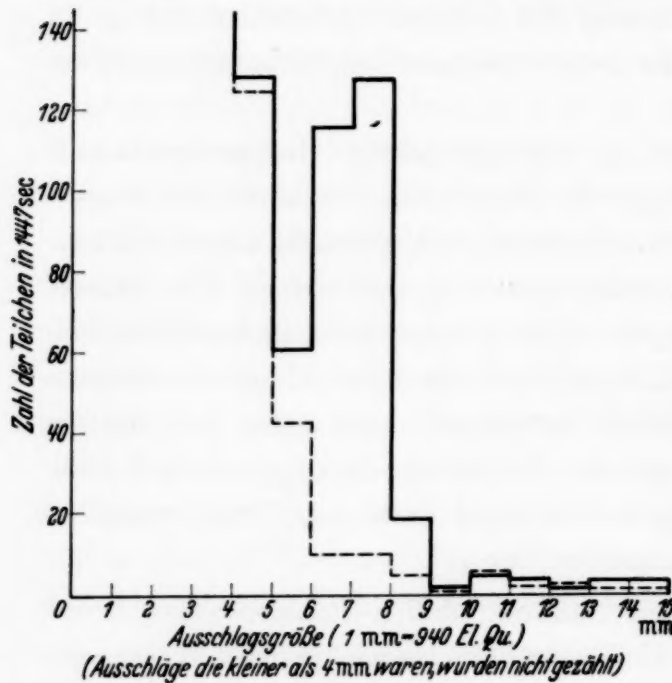


Fig. 1.

Ausgezogene Kurve: Ausschlagsstatistik bei schwerem Wasserstoff in der Ionisationskammer und Atmosphärendruck. *Strichlierte Kurve:* Ausschlagsstatistik bei leichtem Wasserstoff in der Ionisationskammer und Atmosphärendruck.

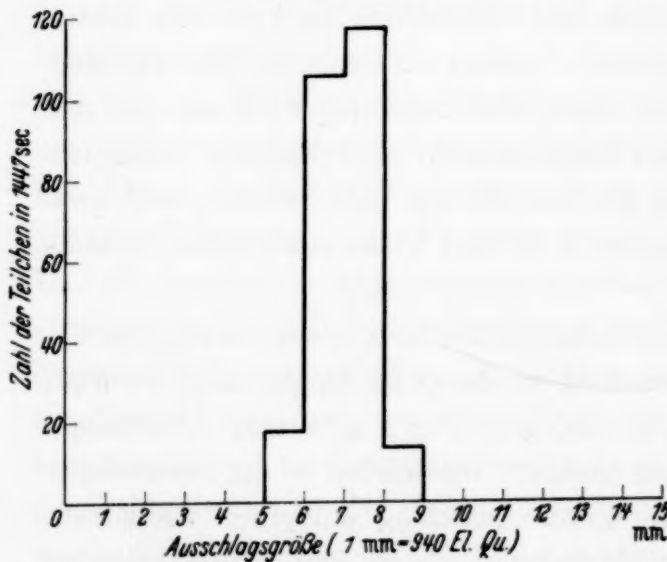


Fig. 2.

Ausschlagsstatistik der bei Zertrümmerung von schwerem Wasserstoff erzeugten Protonen. Die von der γ -Unruhe und Senke herrührenden Ausschläge wurden abgezogen. (Differenzen der Werte nach Fig. 1.). Versuch bei 1 Atmosphäre Druck in der Ionisationskammer.

sind von ungefähr gleicher Größe, jedoch tritt eine durch die Unruhe bedingte kleine Streuung in der Ausschlagsgröße ein. Die nach dem Impuls und Energiesatz auftretende Streuung, welche durch die Verschiedenheit des Emissionswinkels bedingt ist, den das ausgeschleuderte Proton mit der Richtung des γ -Quants bildet, ist zu vernachlässigen. Wir erhalten im Mittel eine Ionenmenge von 6650 El.-Qu. mit einer Genauigkeit von ± 200 El.-Qu.

Die Anzahl der in der Kammer verkürzten Strahlen berechnet sich unter der Annahme, daß die Protonen in Wasserstoff eine Reichweite von 8 bis 9 mm besitzen und nur Teile der Kammerwand unmittelbar bestrahlt wurden, auf etwa 7%. Ungefähr 4% der Strahlen wurden nicht mehr registriert, da ihre Ausschläge in der Verstärkerunruhe verschwanden. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur beträgt die Ausbeute unter den angegebenen Versuchsbedingungen 11 Zertrümmerungen pro Minute.

Parallelversuche mit 2 Atm. Druck ergaben, daß die

Senke in der Statistik bei einer Ausschlagsgröße von 6 mm verschwand, da die durch die γ -Strahlung hervorgerufene Unruhe Ausschläge bis 7 mm erzeugen konnte. Nach Abzug der Unruhe kommt man auf eine Ausbeute von 21 Teilchen pro Minute, in guter Übereinstimmung mit obigem Resultat. Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich von der Größenordnung 10^{-27} cm^2 .

Bei dem Versuch mit 2 Atm. Druck zeigte sich noch ein zweites, allerdings nicht sehr ausgeprägtes Maximum in der Ausschlagsstatistik, das einer Ionenmenge von 15000 bis 16000 El.-Qu. entsprach. Es wurden daher Versuche bei einem Druck von 4 Atm. gemacht, um durch Erhöhung der Ausbeute des Zertrümmerungsprozesses die Realität des zweiten Maximums sicherzustellen. Tatsächlich zeigte sich nun ein zweites Maximum bei einer Ionenmenge von etwa 16500 El.-Qu. Die Zahl dieser längeren Protonen beträgt etwa 2 bis 3% von der Zahl der Protonen mit kleinerer Reichweite. Diese längere Protonengruppe dürfte von einer sehr energiereichen, jedoch nicht sehr intensiven γ -Strahlung des ThC'' herrühren, die bereits von mehreren Autoren gefunden wurde¹⁾. Allerdings weiß man über die Homogenität dieser Strahlung nicht Bescheid.

Ergebnisse. Um von den gemessenen Ionenmengen auf die kinetische Energie des Protons schließen zu können, ist es nötig, den mittleren Energieverbrauch, der zur Bildung eines Ions in Wasserstoff notwendig ist, zu kennen. Gurney²⁾ gibt für α -Strahlen 32,4 Volt an. Nach Rutherford, Chadwick und Ellis³⁾ ist dieser Wert auf 33 Volt zu korrigieren.

Wir haben nun unter Mithilfe von Herrn A. Lang Versuche unternommen, um direkt die zur Erzeugung eines Ions in Wasserstoff erforderliche Energie für H-Strahlen sehr kleiner Reichweite zu bestimmen. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wird durch die Kreisblenden *A* ein vom Präparat *P* ausgehendes doppelkegelförmiges Strahlenbündel definiert. Die Kammer ist mit Wasserstoff gefüllt. Die von den α -Strahlen getroffenen Wasserstoffkerne können durch die Kreisblenden *B* und das kreisförmige Loch *L*, das mit einer dünnen Goldfolie verschlossen war, als H-Strahlen in die angeschlossene Ionisationskammer eintreten. Auch diese war mit Wasserstoff gefüllt. Das schraffiert gezeichnete ringförmige Gasvolumen bildete also den eigentlichen Erzeugungsraum für die H-Strahlen. Aus den Stoßgesetzen

¹⁾ A. I. Alichanow, A. I. Alichanian u. M. S. Kosodaew, Journ. de Phys. 7, 163, 1936; L. Simons u. K. Zuber, Proc. Roy. Soc. London (A) 159, 383, 1937. — ²⁾ R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) 107, 340, 1925. — ³⁾ E. Rutherford, J. Chadwick u. C. D. Ellis, Radiations from radioactive substances. London, 1932.

und der Reichweite-Energiebeziehung für α -¹⁾ und H-Strahlen (l.c.) ist es möglich, die Energie der in die Ionisationskammer eintretenden H-Strahlen zu bestimmen, während die erzeugten Ionenmengen direkt gemessen wurden. Die Versuche wurden so angelegt, daß die H-Strahlen bei ihrem Eintritt in die Ionisationskammer eine Reichweite besaßen, die weniger als 8 mm L.-Ae. betrug. Aus verschiedenen Messungen ergab sich für den zur Bildung eines Ions erforderlichen Energiebetrag $32,6 \pm 1,2$ e-Volt. Da die Ausbeute bei diesen Versuchen sehr schlecht war, obwohl ein Po-Präparat von ungefähr 35 Milli-Curie zur Verfügung stand, war die zugelassene Energiestreuung noch ziemlich groß. Bei schärferer Ausblendung könnte der

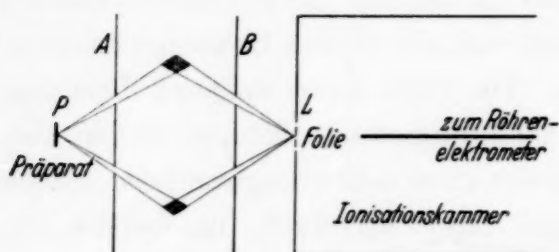


Fig. 3.

Schematische Anordnung zur Messung der von H-Strahlen kleiner Reichweite erzeugten Ionenmengen.

gesuchte Wert noch wesentlich genauer bestimmt werden. Dabei wurde sowohl die von Livingston und Bethe²⁾ angegebene als auch die von Parkinson und Mitarbeitern (l.c.) stammende Energie-Reichweitebeziehung verwendet, um den Energieverlust zu bestimmen, den die H-Teilchen noch vor Eintritt in die Ionisations-

kammer erleiden. Da es sich hierbei um Energiedifferenzen handelt, kommen die beträchtlichen Unterschiede in den beiden Kurven nicht zur Wirksamkeit. Beide Beziehungen liefern fast identische Resultate.

Die kinetische Energie des Protons beträgt demnach 216800 e-Volt mit einem mittleren Fehler von 5%. Die Bindungsenergie des Deuterons berechnet sich aus 2,623 MeV weniger zweimal 216800 zu rund $2,189 \pm 0,022$ MeV. D. h. es ist (in Isotopengewichtseinheiten):

$$^2\text{D} = ^1\text{H} + ^1\text{n} - (0,00235 \pm 0,00003),$$

wobei angenommen wurde, daß 10^{-3} Isotopengewichtseinheiten 0,931 MeV entsprechen³⁾.

Oder es ist:

$$(^1\text{n} - ^1\text{H}) = - (^1\text{H}_2 - ^2\text{D}) + (0,00235 \pm 0,00003).$$

Benutzt man nun den Wert des Dubletts $(^1\text{H}_2 - ^2\text{D}) = (15,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ Is.-Gew.-Einh., wie er von Bainbridge und Jordan⁴⁾ gemessen

¹⁾ G. Mano, These Paris, 1933. — ²⁾ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Reviews of modern Physics **9**, 271, 1937. — ³⁾ H. A. Bethe u. R. F. Bacher, Reviews of modern Physics **8**, 55, 1936. — ⁴⁾ K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Phys. Rev. **49**, 883, 1936.

wurde, und weiter den Wert von Bainbridge und Jordan¹⁾ für ${}^1\text{H} = 1,00813 \pm 0,00002$, so erhält man für die Masse des Neutrons $1,00895 \pm 0,00003$. Der Wert, der von Chadwick, Feather und Bretscher (l. c.) erhalten wurde, beträgt $1,00902 \pm 0,00006$. Hierbei wurde jedoch zur Berechnung der Energie der H-Strahlen die Energie-Reichweitekurve nach Blackett und Lees (l. c.) verwendet, die sicher zu kleine Werte liefert (siehe Livingston und Bethe, l. c.). Weiter wurde bei der Berechnung des Bremsvermögens die Voraussetzung gemacht, daß für α - und H-Strahlen am Ende der Reichweite das Bremsvermögen ungefähr gleich sei, was jedoch nicht zutrifft. Wie H. Bethe²⁾ gezeigt hat, erhält man bei Benutzung der Energie-Reichweitebeziehung nach Parkinson und Mitarbeitern (l. c.) und Berücksichtigung der richtigen Werte des Bremsvermögens für die Masse des Neutrons $1,00893 \pm 0,00005$, ein Wert, der mit dem oben angegebenen gut übereinstimmt. Im folgenden sei eine Zusammenstellung über die bisher nach dem Kernphotoeffekt gemessenen Werte der Neutronenmasse gegeben:

Neutronenmasse	Mittlerer Fehler	Methode	Autoren
1,008 90	$\pm 0,000 17$	Ionisationskammer	Chadwick und Goldhaber
1,008 5	?	„	Ising und Helde
1,009 02	$\pm 0,000 06$	Wilsonkammer	Chadwick, Feather und Bretscher
1,008 93	$\pm 0,000 05$	„	Vorhergehender Wert korrigiert durch Bethe
1,008 95	$\pm 0,000 03$	Ionisationskammer	Stetter und Jentschke

Die in der ersten Spalte der Tabelle angegebenen Werte sind zum Teil nicht die Originalangaben der Autoren, sondern beziehen sich durchweg auf die Basiswerte ${}^1\text{H} = 1,00813$ und $({}^1\text{H}_2 - {}^2\text{D}) = (15,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ Is.-Gew.-Einh. Die Fehlergrenzen dieser Basiswerte sind bei den in der zweiten Spalte angegebenen mittleren Fehlern nicht enthalten.

Was das zweite Maximum betrifft, so haben diese Protonen im Mittel eine Energie von 537 000 e-Volt. Proton und Neutron also zusammen 1,074 000 e-Volt. Zählt man nun noch die bei der Zertrümmerung des Deuteriumkerns verbrauchte Energie von 2,189 MeV hinzu, so erhält man 3,263 MeV, eine Energie, die im Spektrum der ThC''- γ -Strahlung bereits gefunden wurde. Die von Ising und Helde (l. c.) gefundenen großen Ionenmengen sind dadurch nicht zu erklären, da die Ausbeute bei ihren Versuchen dafür viel zu hoch wäre.

¹⁾ M. S. Livingston u. H. Bethe, l. c. — ²⁾ H. A. Bethe, Phys. Rev. **53**, 313, 1938.

Zusammenfassung. Es wird mit Hilfe einer Ionisationskammer und eines Proportionalverstärkers die Ionenmenge der Protonen, die bei der Bestrahlung des schweren Wasserstoffs mit der harten ThC'' - γ -Strahlung von $2,62_3$ MeV entstehen, zu 6650 ± 200 El.-Qu. gemessen. Die zur Erzeugung eines Ions in Wasserstoff erforderliche mittlere Energie wird bei ganz kurzen H-Strahlen genauer bestimmt und zu $32,6 \pm 1,2$ e-Volt gemessen. Hieraus berechnet sich die Bindungsenergie des Deuterons zu $2,189 \pm 0,022$ MeV und die Masse des Neutrons unter Berücksichtigung der gegenwärtig besten massenspektroskopischen Werte zu $1,00895 \pm 0,00003$. Eine zweite wesentlich schwächer belegte Protonengruppe wird festgestellt, die von der nicht sehr intensiven γ -Strahlung des ThC'' mit einer Energie von etwa $3,2 \cdot 10^6$ e-Volt herrühren dürfte.

Der eine von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Schleifenzillographen und die Gewährung einer Sachbeihilfe, der andere für die Verleihung eines Forschungsstipendiums.

Wien, Vereinigtes I. und II. Physikalisches Institut der Universität.

[Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.
(Osram-Konzern).]

Eigendruck- und Elektronenstoßverbreiterung in der Quecksilberhochdruckentladung in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Von **R. Rompe** und **P. Schulz** (Berlin).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Die Breiten der Linien 5770 \AA ($2^1P_1 - 3^3D_2$) und 10140 \AA ($2^1P_1 - 2^1S_0$) in der Quecksilberhochdruckentladung wurden in Abhängigkeit von der Stromstärke gemessen und auf die Termbreiten zurückgeführt. Die Breite des 3^3D_2 -Terms geht linear mit der Stromstärke. Die Breite des 2^1P_1 -Terms ist dagegen nur sehr wenig von der Stromstärke abhängig. Die Messungen bestätigen die Deutung der Breite des 3^3D_2 -Terms als Elektronenstoßbreite und des 2^1P_1 -Terms als Eigendruckverbreiterung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurden die Breiten einer Anzahl Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung systematisch durchgemessen und auf die Verbreiterung der Terme zurückgeführt. Der 2^1P_1 -Term zeichnet sich durch eine große symmetrische Verbreiterung aus. Sie wurde gedeutet als „Eigendruckverbreiterung“ durch Resonanzwechselwirkung²⁾ und Stöße zweiter Art³⁾ mit artgleichen Atomen. Die Rechnung gibt bei richtiger Beachtung der Konstanten⁴⁾ in ausreichender Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund:

$$\delta = \frac{2}{3\pi c^2} \frac{e^2}{m\nu_0} N f \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

[N Anzahl der (gleichartigen) Atome in cm^3 , f Oszillatorenstärke].

Für alle anderen Terme liefert die Eigendruckverbreiterung nach (1) wegen der beträchtlich kleineren f -Werte oder der kleineren N_i eine sehr viel geringere Breite⁵⁾. Z. B. ist die Eigendruckverbreiterung des 2^1S_0 -Terms vernachlässigbar klein gegenüber der des 2^1P_1 -Terms.

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **108**, 654, 1938 („I“). —

²⁾ V. Weisskopf, ebenda **75**, 287, 1932. — ³⁾ W. Furssow u. A. Wlassow, Phys. ZS. d. Sowjet. **10**, 378, 1936. — ⁴⁾ P. Schulz, Phys. ZS. **39**, 412, 1938. —

⁵⁾ Der f -Wert des Überganges $1^1S_0 - 2^3P_1$ (2537 \AA) beträgt nur 0,025 gegenüber 1,3 für $1^1S_0 - 2^1P_1$; Übergänge zwischen höheren Termen können zwar auch f -Werte in der Größe von 1 besitzen, doch ist die Konzentration der angeregten Atome N_i mindestens um drei Größenordnungen kleiner als die der unangeregten.

Bei den $3^1,3D$ -Termen wurde eine Verbreiterung beobachtet, die als durch Elektronenstöße verursacht angenommen wurde. Sie beträgt¹⁾:

$$\delta = \frac{1}{2 \pi c} 2^{3/2} \pi^{13/6} C^{2/3} (RT)^{1/6} \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)^{1/6} N^* \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

N^* ist die Anzahl der Elektronen pro cm^3 , μ_1 das Atomgewicht des strahlenden Atoms, μ_2 das des Elektrons, $R = 8,315 \cdot 10^7$ erg/grad die Gaskonstante, C ist die Konstante für die Verschiebung durch den quadratischen Stark-Effekt. Sie ist für die tieferen S - und P -Terme so klein, daß für diese die Elektronenstoßbreite keinen wesentlichen Beitrag liefert. Gleichung (2) gibt auch die Verbreiterung durch Ionenstoß, wenn für μ_2 die Masse des Ions eingesetzt wird. Die Breite, die sich hierbei ergibt, ist jedoch bedeutend geringer als die Elektronenstoßbreite. Für Quecksilber ist sie um den Faktor 7,5 kleiner.

Die Breite des 2^1P_1 -Terms hängt nach (1) von der *Atomdichte*, die Breite z. B. des 3^3D_2 -Terms demgegenüber nach (2) von der *Elektronendichte* ab. Bei konstanter Dichte und Veränderung der Stromdichte ist deshalb ein unterschiedliches Verhalten der Terme zu erwarten. Die Variation der Dichte mit der Stromstärke ist gegeben durch die Abhängigkeit der Temperatur mit der Stromstärke. Wie weiter unten besprochen wird, ändert sich die Temperatur nur sehr langsam mit der Stromstärke, so daß man die Dichte in guter Näherung als konstant ansehen darf. Die Elektronendichte hingegen hängt nach der Saha-Formel exponentiell von der Temperatur ab, so daß selbst geringe Temperaturänderungen beträchtliche Veränderungen der Elektronendichte hervorrufen. Es ist also für den 2^1P_1 -Term praktisch Unabhängigkeit der Breite, für die 3^3D , 3^1D -Terme hingegen eine starke Abhängigkeit der Breite von der Stromdichte zu erwarten.

Um diesen Zusammenhang zu prüfen, haben wir die Breiten der Linien $2^1P_1 - 2^1S_0$ (10140 Å) und $2^1P_1 - 3^3D_2$ (5770 Å) in Abhängigkeit von der Stromstärke gemessen.

Als Lichtquelle benutzten wir wieder eine Quarz-Quecksilberhochdrucklampe der für die Erzeugung hoher Leuchtdichten entwickelten Form²⁾. Sie wurde auf den Spalt eines 1,75 m-Konkavgitters abgebildet. Zur Festlegung der Schwärzungskurve diente wie in (I) ein Raster mit vier Intensitätsstufen. Die Durchlässigkeiten betrugen 100, 72,8, 48,2, 20,6%. Der Raster wurde in die zweite Brennpunktlinie des Konkavgitters gestellt. Das

¹⁾ A. Unsöld, ZS. f. Astrophys. **12**, 56, 1936. — ²⁾ R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. **17**, 377, 1936.

Spektrum erscheint dann unterteilt in vier Intensitätsstufen, entsprechend den Durchlässigkeiten des Rasters. Die Aufnahmen wurden mittels eines Kippschen Registrierphotometers ausgewertet. Die Schwärzungen wurden mit Hilfe von Schwärzungskurven auf Intensitäten umgerechnet.

Als photographische Platten dienten für die infrarote Linie: Agfa 1050 (mit Ammoniak übersensibilisiert). Für die gelbe Linie (5770 Å) wurden Ilford-Soft-Gradation-Panchromatic-Platten verwandt.

Die Lampe wurde bei 6 Amp. eingebrannt. Die Brennspannung betrug etwa 80 Volt. Die in der Lampe enthaltene Quecksilbermenge war dann vollständig verdampft. Durch Parallel- oder Zuschalten eines Widerstandes wurde die Stromstärke momentan geändert und gleichzeitig eine Aufnahme der Linien gemacht¹⁾.

Als mittlere Dichte ergab sich aus dem Volumen des Quarzgefäßes und der eingewogenen Menge Quecksilber $1,47 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³. Von großer Wichtigkeit für die Berechnung der absoluten Größe der Elektronenstoßverbreiterung ist die Temperatur des Entladungskanals, aus welcher mittels der Saha-Formel die Elektronendichte berechnet werden kann. Leider liegt eine genügend genaue Bestimmung der Bogentemperatur für die von uns verwandte Hg-Gasentladung nicht vor; die von Elenbaas angeführte Formel²⁾:

$$T_{\max} = 6025 \left(\frac{L}{8,75 + 5,7 m} \right)^{0,1} \quad (3)$$

(L Leistung in Watt/cm, m mg Quecksilber pro cm Rohrlänge) dürfte für unseren von der Zylindersymmetrie stark abweichenden Fall noch mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet erscheinen, als von uns früher (siehe I) angenommen wurde. Eine andere, ebenfalls näherungsweise gültige Formel³⁾:

$$T_{\text{mittel}} = \frac{\Theta_A}{\ln L_{\max} - \ln (L - B)} \quad (4)$$

(Θ_A = mittlere Anregungsspannung, $L_{\max} = \text{const}$, L = Leistung, $L - B$ = Strahlungsleistung) dürfte ebenfalls bestenfalls auf 20% genaue Werte ergeben. Von dieser Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung ist die Eigendruckverbreiterung, die von der Atomdichte abhängig ist, wesentlich weniger betroffen, da die Atomdichte nur linear von der Temperatur abhängt.

¹⁾ R. Rompe, ZS. f. Phys. 101, 214, 1936. — ²⁾ W. Elenbaas, Physica 2, 169, 1935. — ³⁾ R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys., erscheint demnächst.

Wesentlich genauere Angaben können wir hingegen über die *relative* Abhängigkeit der Elektronendichte von der Stromstärke machen:

Es ist bekanntlich

$$I = \pi R^2 e N_e b_e G. \quad (5)$$

Hierin bedeutet R den Radius der Entladung, N_e die Elektronendichte, b_e die Beweglichkeit der Elektronen, e die Elementarladung, G den Gradienten. Bei den von uns verwandten Entladungen ist R , wie von Rompe und Thouret¹⁾ gezeigt wurde, praktisch unabhängig von der Stromstärke. Für die Abhängigkeit $G(I)$ gilt²⁾:

$$G \sim I^{1/5}, \quad (6)$$

so daß wir bei unserer Meßgenauigkeit von etwa 10% die Änderung des Gradienten vernachlässigen wollen.

Die Elektronenbeweglichkeit b_e kann bei der uns interessierenden Gasentladung durch die Langevinsche Formel wiedergegeben werden:

$$b_e \sim \frac{\lambda}{\sqrt{T}} \sim \sqrt{T}, \quad \lambda = \text{freie Weglänge.}$$

Wie wir oben gezeigt haben, ist aber die Änderung von T mit der Stromstärke sehr gering, so daß wir auch b_e als von der Stromstärke unabhängig annehmen können.

Es ergibt sich also, daß zwischen der Stromstärke I und der Elektronendichte N_e mit großer Annäherung Proportionalität besteht.

Die Ergebnisse unserer Breitenmessungen stellen wir in Tabelle 1 und 2 zusammen. Die Linien zeigen eine kleine Rotasymmetrie. Wir hatten diese früher auf „statistische“ Einflüsse zurückgeführt³⁾. Wir haben hier deshalb die halbe Halbwertsbreite, die auf der violetten Seite der Linie gemessen ist, zugrunde gelegt. Tabelle 1 enthält die Breiten der Linie 5770 Å bei Stromstärken von 4 bis 10 Amp. Innerhalb unserer Fehlergrenzen steigt die Breite linear mit der Stromstärke. Die Breiten der Linie 10140 Å bei Stromstärken von 6 bis 10 Amp. sind in Tabelle 2 enthalten. Die Abhängigkeit von der Stromstärke ist nur sehr gering. Es besteht die Möglichkeit, daß sie zum größten Teil davon herrührt, daß sich während der Belichtungszeit der Druck durch Verdampfen von geringen Restmengen von Quecksilber vergrößerte. Die infrarote Linie erforderte nämlich 1 bis 2 Minuten Belichtungszeit, während bei der Linie 5770 Å einige Sekunden genügten. Infolge der größeren zugeführten Leistung tritt eine stärkere Erwärmung

¹⁾ R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. **17**, 377, 1936. —

²⁾ Siehe Zitat 2 auf S. 225. — ³⁾ R. Rompe u. P. Schulz, l.c.; vgl. P. Schulz, Phys. ZS. **39**, 412, 1938.

des Quarzgefäßes auf, so daß geringe Hg-Mengen aus den bei der Herstellung der Lampen unvermeidbaren „Toträumen“ verdampfen können. Die Druckzunahme zeigte sich auch darin, daß bei höherem Strom der Gradient während der Aufnahme etwas anstieg. Bei 10 Amp. stieg er z. B. von anfangs 87,5 auf 93,5 Volt, bei niedrigeren Stromstärken war er entsprechend geringer. Bei Aufnahmen mit 5 Amp. sank der Gradient um etwa 20%, wahrscheinlich weil sich etwas Quecksilber kondensierte, so daß diese Aufnahmen von der Auswertung ausgeschlossen werden mußten.

Tabelle 1. Breiten der Linie 5770 Å ($2^1P_1-3^3D_2$) in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}	Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}
24	4	46,6	45	9	72,4
25	4	49,6	46	9	72,6
38	5	56,6	47	9	72,6
39	5	56,6	48	9	72,6
40	5	53,4	49	9	69,6
26	6	59,0	35	10	78,6
27	6	56,0	88	10	75,6
28	6	60,4	90	10	75,6
29	8	69,2	94	10	81,6
30	8	72,2			
31	8	74,8			

Tabelle 2. Breiten der Linie 10140 Å ($2^1P_1-2^1S_0$) in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}	Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}
4	6	29,6	12	9	32,4
5	6	30,0	13	9	36,0
18	6	32,4	14	10	38,0
8	7	34,4	15	10	35,0
9	7	30,0	17	10	37,0
6	8	31,2			
11	8	28,4			

Um festzustellen, ob der kleine, immerhin deutliche Anstieg der Breite der Linie 10140 Å von einer tatsächlichen schwachen Abhängigkeit von der Stromstärke herrührt oder nur durch Druckänderung hervorgerufen wird, wurden einige Aufnahmen auf folgende Art gemacht. Die Lampe wurde wie stets bei 6 Amp. eingebrannt, dann auf 10 Amp. umgeschaltet. Darauf wurde sofort mit der Aufnahme begonnen. Sobald sich beim Belichten eine Änderung des Gradienten bemerkbar machte, wurde die Belichtung unterbrochen und auf 6 Amp. zurückgeschaltet. War nach einiger Zeit der alte Zustand der Lampe wieder hergestellt, so wurde abermals auf

10 Amp. umgeschaltet, belichtet und wieder bei Erhöhung des Gradienten unterbrochen usf., bis die Aufnahme genügend belichtet war. Das Ergebnis stellen wir in Tabelle 3 zusammen. Man sieht, daß sich auch jetzt noch eine Abhängigkeit der Breite von der Stromstärke bemerkbar macht. Der Anstieg ist geringer als nach Tabelle 2. Der Einfluß der Stromstärke war demnach nur z. T. durch eine Druckerhöhung im Entladungsgefäß hervorgerufen. Die verbleibende kleine Stromabhängigkeit scheint auf echter Stark-Effektverbreiterung durch Elektronenstöße zu beruhen, die bewirkte Breitenänderung liegt jedoch an der Fehlergrenze.

Tabelle 3. Breiten der Linie 10140 \AA ($2^1P_1-2^1S_0$) bei 6 Amp. und 10 Amp. mit Unterbrechung der Belichtung bei Erhöhung des Gradienten.

Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}	Aufnahme	Amp.	δ in cm^{-1}
12	6	33,4	5	10	37,8
14	6	34,0	6	10	40,2
21	6	35,6	16	10	36,0
			17	10	39,8
			22	10	36,2

In Fig. 1 stellen wir die Breiten in Abhängigkeit von der Stromstärke dar. Die beiden kleinen Kreise geben die Meßergebnisse bei Belichtung mit Unterbrechungen nach Tabelle 3 wieder. Dazu ist zu bemerken, daß

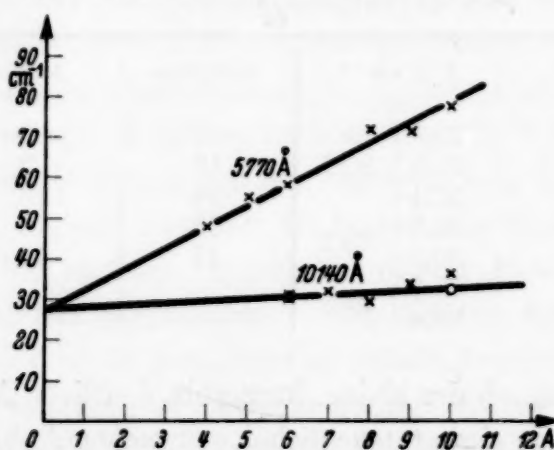


Fig. 1. Abhängigkeit der Breite der Linien 5770 \AA und 10140 \AA von der Stromstärke.

die letzten Messungen mit einem Entladungsgefäß gemacht sind, in dem der Druck des Quecksilbers etwas höher als bei dem vorher verwendeten lag. Deshalb sind die Werte für die Stromstärke von 6 Amp. auch etwas größer als bei den alten Messungen. In der Figur sind die Werte auf diejenigen für den Druck im ersten Entladungsgefäß reduziert.

Es ist die Frage, ob die geringe Stark-Effektverbreiterung der infraroten Linie auf den 2^1P_1 - oder auf den 2^1S_0 -Term zurückzuführen ist. Wahrscheinlich beruht sie auf der Verbreiterung des 2^1P_1 -Terms, da dieser Term wasserstoffähnlicher ist als der 2^1S_0 -Term.

Für die Stromstärke Null konvergieren die Breiten der gelben und der infraroten Linie etwa gegen denselben Wert, wie aus der Figur ersichtlich ist. Daraus geht hervor, daß der obere Term ($3^1,3D_2$) im wesentlichen nur durch den Stark-Effekt (Elektronenstöße) verbreitert wird, während für den gemeinsamen unteren Term (2^1P_1) beider Linien eine nicht von der Elektronendichte abhängige Ursache in erster Linie wirksam ist. Hierfür ist die hohe Dichte artgleicher Atome nach Gleichung (1) maßgebend. Subtrahiert man von der Breite der gelben Linie den stromstärke-unabhängigen Anteil (2^1P_1), so erscheint die restliche Breite (3^3D_2) als proportional der Stromstärke, d. h. nach Gleichung (5) proportional der Elektronendichte; es zeigt sich also, daß unsere Annahme über das Zustandekommen dieser Verbreiterung durch Elektronenstöße [Gleichung (2)] zu Recht besteht.

Während wir also hinsichtlich des relativen Ganges der Verbreiterung eine sehr gute Übereinstimmung mit Gleichung (2) konstatieren können, ist ein Vergleich der Absolutwerte wegen der ungenügenden Kenntnis des Verlaufes der Temperatur (siehe oben S. 225) nicht ohne weiteres möglich. Hinzu kommt noch die weitere Schwierigkeit, daß bei der Berechnung der Elektronendichte aus der Saha-Formel:

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{4,73 \cdot 10^8}{p_{\text{Atm}}} \left(\frac{kT}{e} \right)^{5/2} e^{-\frac{eU_{jw}}{kT}},$$

(p_{Atm} = Druck in Atm., T = Temperatur, U_{jw} = „wirksame Ionisierungsspannung“) die Temperatur T als bekannt vorausgesetzt, gewisse Unstimmigkeiten hinsichtlich der Größe der einzusetzenden Ionisierungsenergie U_{jw} bestehen, die offensichtlich darin ihren Grund besitzen, daß in Entladungen bei hoher Dichte und relativ hohen Temperaturen ($0,5 < T < 1$ Volt!) die „wirksame“ Ionisierungsspannung erheblich unter der für kleine Dichten durch Elektronenstoß bzw. Photoionisation ermittelten, U_j , liegt. So hat Mannkopf¹⁾ an einem metaldampfgefärbten Luftbogen (N_2) festgestellt, daß er die experimentellen Ergebnisse am besten mit $U_{jw} = \frac{2}{3} U_j$ wiedergeben konnte. Eine entsprechende Beobachtung machte auch Elenbaas an Quecksilberhochdruckentladungen bei der experimentellen Prüfung

¹⁾ R. Mannkopf, ZS. f. Phys. 76, 396, 1936.

seiner Gradientenformel¹⁾, die von ihm gefundenen Abweichungen sind mit einer Verringerung der Ionisierungsspannung um bis zu 1,5 Volt verträglich. Hierbei ist insbesondere dem Umstand Rechnung zu tragen, daß bei der in unserem Falle herrschenden Dichte mittlere Atomabstände von 20 bis 30 Å vorliegen, so daß eine erhebliche Störung der äußeren Elektronenbahnen, etwa mit größeren Hauptquantenzahlen als 4, ohne weiteres anzunehmen ist. Wie wir in I angegeben haben, ist es uns auch nicht möglich gewesen, Emissionslinien von höheren Termen als mit der Hauptquantenzahl 4 zu erhalten. Wir halten demzufolge eine Unsicherheit der Ionisierungsspannung im Bereich von 0 bis 1,5 Volt als durchaus möglich. Zur exakten Nachprüfung werden wir versuchen, durch direkte Messungen die Temperaturen im Kanal zu ermitteln. Bis dahin sind sämtliche Angaben betr. absoluter Größe der Elektronendichte in einem gewissen Bereich willkürlich.

Andererseits haben wir natürlich die Möglichkeit, aus Gleichung (2) mit einer plausiblen Annahme über die Konstante des quadratischen Stark-Effektes die Elektronendichte, und damit mittels der Saha-Formel die Temperatur zu berechnen. Die Konstante des quadratischen Stark-Effektes ist für den 4D-Term gemessen worden:

$$C_{4D} = 12 \cdot 10^{-14}$$

Da die Stark-Effektkonstante angenähert mit der siebenten Potenz der wahren Hauptquantenzahl geht, läßt sich hieraus C_{3D} berechnen, es ergibt sich:

$$C_{3D} = \left(\frac{6}{7}\right)^7 C_{4D} = 4,1 \cdot 10^{-14}.$$

Hieraus läßt sich eine Elektronendichte berechnen, die

$$N^* \sim 4,2 \cdot 10^{17}$$

beträgt. Wenn man noch berücksichtigt, daß 1/7,5 der Verbreiterung durch die Ionenstöße bewirkt wird, erhält man:

$$N^* = 3,6 \cdot 10^{17}.$$

Dieser Wert der Elektronendichte liefert folgende Temperaturwerte für verschiedene Größen von U_{jw} :

$$U_{jw} = 10,4 \text{ Volt: } T = 9500^\circ,$$

$$U_{jw} = 9 \quad \text{,,} : T = 8300^\circ,$$

$$U_{jw} = 7 \quad \text{,,} : T = 6600^\circ.$$

¹⁾ W. Elenbaas, Physica. 4, 279, 1937.

Die Temperatur des Quarzkolbens und damit die mittlere Gastemperatur bis auf den engen Entladungskanal beträgt etwa 1000° abs. Wegen der höheren Temperatur im Entladungskanal ist dort die Dichte sehr viel kleiner als die mittlere Dichte, die (S. 225) zu $1,47 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ bestimmt war.

Die Unbestimmtheit des Temperaturwertes geht naturgemäß auch in die Verbreiterung durch Eigendruck nach (1) ein, hier jedoch nur linear.

Die entsprechenden Dichtekorrekturen ergeben folgende Werte für die Breite des 2^1P_1 -Terms:

$$T = 9500^{\circ}: \quad \delta = 22,1 \text{ cm}^{-1},$$

$$T = 8300^{\circ}: \quad \delta = 25,3 \text{ cm}^{-1},$$

$$T = 6600^{\circ}: \quad \delta = 31,8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Breite des 2^1P_1 -Terms ergibt sich experimentell aus der Breite der fast stromstärkeunabhängigen Linie 10140 Å. Denselben Wert erhält man auch in guter Übereinstimmung durch Extrapolation der Breite der Linie 5770 Å für die Stromstärke Null. Aus der Abbildung erhält man für die Breite des 2^1P_1 -Terms $\delta = 28 \text{ cm}^{-1}$.

Nach Klärung der die wirksame Ionisierungsspannung betreffenden Schwierigkeiten wird es jedenfalls möglich sein, durch Bestimmung der Breite von Linien des untersuchten Typus Elektronendichten oder Stark-Effekt konstanten zu bestimmen.

Wir müssen noch zum Schluß die Frage diskutieren, inwieweit bei der Elektronenstoßverbreiterung eine Wirksamkeit von Stößen zweiter Art zu berücksichtigen ist, genau so, wie wir sie bei der Wechselwirkung gleichartiger Atome berücksichtigt haben (siehe I). Eine Abschätzung der Stöße zweiter Art ist für Hochdruckentladungen nach folgendem Verfahren möglich: Bekanntlich kann man für Entladungen dieser Art die Existenz eines lokalen thermischen Gleichgewichtes annehmen. Aus dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes folgt, daß die Zahl der Stöße zweiter Art praktisch gleich sein muß der Zahl der anregenden Stöße, für welche wir ansetzen können:

$$Z = N_e \bar{v}_e \bar{q}_e$$

(N_e = Zahl der Elektronen, \bar{v}_e = mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, q_e = anregender Querschnitt, Z = Stoßzahl pro Atom pro sec). N_e ist (siehe oben) $= 3,6 \cdot 10^{17}$; $\bar{v}_e \sim 10^8$ cm/sec; gemittelt über die verschiedenen Geschwindigkeiten kann man erfahrungsgemäß q_e , den Wirkungsquerschnitt für Anregung der Resonanzlinien, höchstens gleich dem gaskinetischen Querschnitt setzen.

Es ergibt sich damit $Z \simeq 3,6 \cdot 10^{17} \cdot 10^8 \cdot 10^{-16} \sim 3,6 \cdot 10^9$. Da es sich hierbei um Stöße im Lorentzschen Sinne handelt, ist die bewirkte Verbreiterung in Kreisfrequenzmaß $= Z$, sie liegt also für die Resonanzlinien in der Größenordnung der zehnfachen natürlichen Breite, ist also für unsere Untersuchungen unwesentlich. Über die Größen q_e für angeregte Atome ist experimentell und theoretisch zu wenig bekannt, als daß wir irgendwelche Aussagen zu diesem Punkt machen könnten.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Brennweite und Bildqualität der Kreisloch-Elektronenlinse mit Mittelnetz.

Von M. Knoll und H. Weichardt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1938.)

Die abgeleitete genaue Brennweitenformel der Kreisloch-Elektronenlinse mit zwei Lochscheiben und Mittelnetz wird mit der bekannten angenäherten Formel und mit dem Experiment verglichen. Eine Kurventafel der Brennweiten wird für verschiedene Linsenabmessungen angegeben.

Über Brennweite und Bildqualität der Lochscheiben-Elektronenlinse mit Mittelnetz¹⁾ sind bisher keine experimentellen Angaben veröffentlicht. Cartan²⁾ hat kürzlich dieselbe Anordnung als Sammelobjektiv angewandt und eine außerordentliche Steigerung des Auflösungsvermögens seines Massenspektrographen damit erzielt.

Bekanntlich ist bei dieser Linsenform (Fig. 1) für eine bestimmte Brennweite eine wesentlich kleinere Linsenspannung erforderlich, als bei der Einzellinse mit drei Lochscheiben, da das Mittelnetz das Elektronenbündel schneidet. Aus demselben Grunde ist diese Linsenform im Gegensatz zu allen elektrischen Elektronenlinsen, bei denen der Strahl die Linsenelektroden nicht berührt, auch als *Zerstreuungslinse* brauchbar.

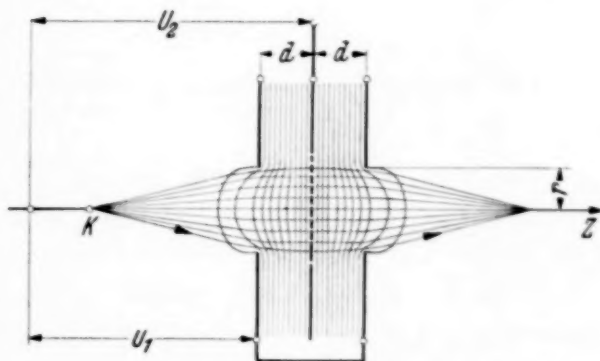


Fig. 1. Elektrische Elektronenlinse mit Mittelnetz.

Für die Brennweite der Lochscheibenlinse mit Mittelnetz ergibt eine Umformung der zunächst nur für Elektronenlinsen mit drei Kreislöchern gleichen Durchmessers ohne Leiter im Strahlbereich geltenden Beziehung³⁾:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{4\sqrt{U_1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{U''}{\sqrt{U}} dz \quad (1)$$

¹⁾ M. Knoll, Archiv f. techn. Messen I, 834, 1932. — ²⁾ L. Cartan, Journ. de Phys. et le Radium 8, 111, 1937. — ³⁾ H. Johannson u. O. Scherzer, ZS. f. Phys. 80, 183, 1933.

(U Voltgeschwindigkeit des Strahlbündels im Aufpunkt z , U_1 Eintrittsgeschwindigkeit) mit der für eine Lochscheibe mit sehr weit entfernter Platte vom Abstand d geltenden Potentialverteilung¹⁾

$$U = U_1 + \frac{U_2 - U_1}{d} z - \frac{U_2 - U_1}{d\pi} r \left(\frac{z}{r} \operatorname{arctg} \frac{r}{z} - 1 \right) \quad (2a)$$

(U_1 Eintrittsgeschwindigkeit, U_2 Plattenspannung, r Lochradius, z vom Mittelpunkt der Kreislochscheibe aus gerechnet) und ²⁾

$$U = U_1 - \frac{U_2 - U_1}{d\pi} r \left(\frac{z}{r} \operatorname{arctg} \frac{r}{z} - 1 \right) \quad (2b)$$

den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{1}{f} = & \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{U_2 - U_1}{U_1 \cdot d \cdot r}} \left(\int_{-\infty}^0 \frac{dy}{(1 + y^2)^2 \sqrt{\frac{U_1 \cdot d}{(U_2 - U_1) r} - \frac{1}{\pi} \left(y \operatorname{arctg} \frac{1}{y} - 1 \right)}} \right. \\ & \left. + \int_0^{d/r} \frac{dy}{(1 + y^2)^2 \sqrt{\frac{U_1 \cdot d}{(U_2 - U_1) r} - \frac{1}{\pi} \left(y \operatorname{arctg} \frac{1}{y} - 1 \right) + y}} \right) \quad (3) \\ & \left(y = \frac{z}{r} \right). \end{aligned}$$

Die graphische Auswertung dieses Integrals ergibt f als Funktion von $(U_2 - U_1)/U_1$.

Die von Davisson und Calbick³⁾ bzw. Cartan⁴⁾ angegebene einfache, aber wegen der gemachten Vernachlässigungen ungenauere Formel lautet:

$$\frac{1}{f} = \frac{U_2 - U_1}{U_1 \cdot 2d}. \quad (4)$$

Fig. 2 zeigt die experimentell durch Abbildung eines bekannten Objektes (T -Blende) aus Bild- und Gegenstandsweite ermittelten Brennweitenkurven (ausgezogene Striche) für Lochöffnungen von 30 mm und Abstand der beiden Lochscheiben vom Mittelnetz $d = 1,0, 1,5$ und $2,0$ cm. Es ergibt sich, daß zur Erzielung derselben Brennweite, wie bei einer entsprechenden Linsenordnung mit drei Lochscheiben ohne Netz, bei der

¹⁾ Vgl. F. Ollendorf, Potentialfelder der Elektrotechnik, Berlin 1932, S. 297. — ²⁾ (2a) gilt für das Feld zwischen Lochscheibe und Platte, (2b) für das Feld vor der Lochscheibe. — ³⁾ C. J. Davisson u. C. J. Calbick, Phys. Rev. **38**, 585, 1931. — ⁴⁾ l. c. S. 119.

Linsenanordnung mit Mittelnetz schon eine um fast eine Größenordnung geringere Linsenspannung ausreicht. Zur Erzielung einer Brennweite von 20 cm genügt z. B. bei der untersuchten Netzlinse eine Linsenspannung von etwa $0,2 U_1$, während bei der Linse mit drei Lochscheiben eine Linsenspannung ($U_2 - U_1$) von etwa $1,3 U_1$ erforderlich sein würde¹⁾.

Zum Vergleich sind neben den gemessenen Kurven die nach Gleichung (3) und (4) berechneten Kurven eingezeichnet. Wie man sieht, kommen die nach Gleichung (3) gezeichneten Kurven den gemessenen wesentlich näher als die Werte der Annäherungsformel nach Gleichung (4). Die Genauigkeit beträgt z. B. für $(U_2 - U_1)/U_1 = 0,5$ und $d = 2,0$ cm etwa 3%. Ist d

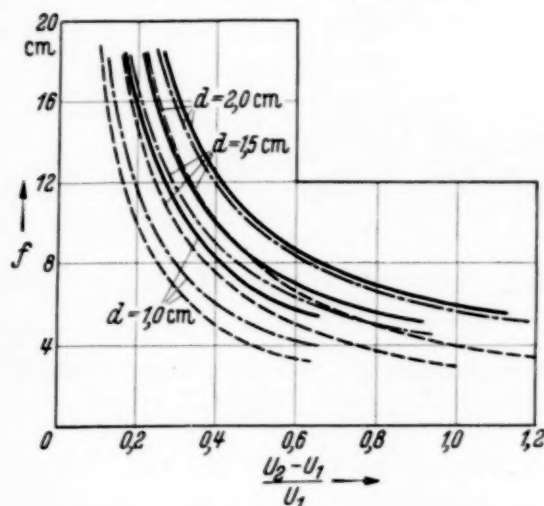


Fig. 2. Abhängigkeit der Brennweite vom Verhältnis $(U_2 - U_1)/U_1$ für verschiedene Abstände d der Lochscheiben vom Mittelnetz. Öffnung der Lochscheibe 3 cm. — gemessene, — · — nach Gl. (3) berechnete, - - - nach Gl. (4) berechnete Kurven.



Fig. 3. Abbildung einer T-Blende. Originalhöhe 1,5 mm.

wesentlich kleiner als die Öffnung der Lochscheibe, so ist auch eine geringere Übereinstimmung zu erwarten, da in diesem Falle die zur Berechnung von 2a und b vorausgesetzte Bedingung großer Entfernung der Lochscheibe vom Mittelnetz nicht mehr erfüllt ist. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Brennweitenkurven ist auch zu beachten, daß bei der Rechnung nicht von einem gemessenen, sondern von einem gerechneten Feldbild ausgegangen wurde.

Fig. 3 gibt zur Beurteilung der Fehlerfreiheit der Netzlinse das zehnfach vergrößerte Bild einer T-Blende von 1,5 mm Originalhöhe wieder. Die angewandten Anodenspannungen lagen zwischen 2 und 7 kV, die Strahlströme bei 10^{-5} bis 10^{-4} A. Die Strahlapertur war etwa 0,02, der Durchmesser des Strahlbündels in der Linsenebene etwa 8 mm. Trotz

¹⁾ Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, Berlin 1934, S. 205.

des im Strahlengang vorhandenen Netzes erscheint das Bild verhältnismäßig gut, so daß derartige Linsen in vielen Fällen, wo eine kleine

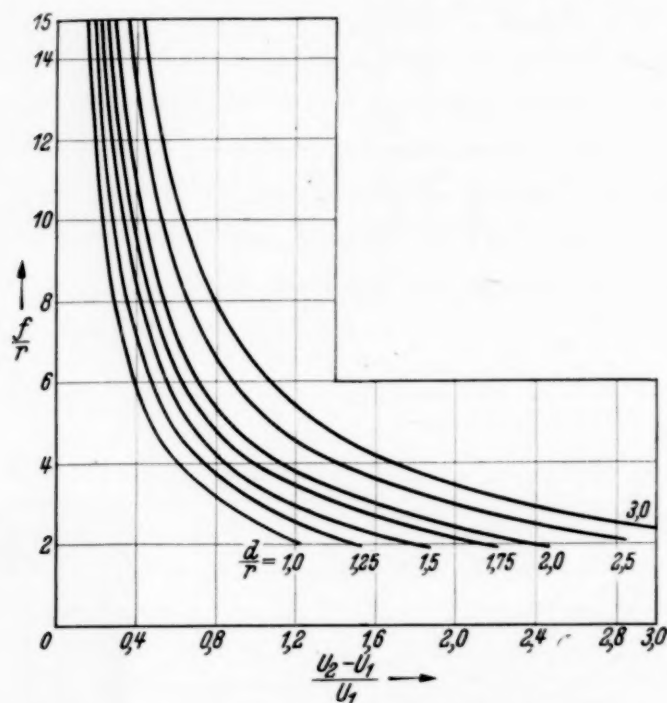


Fig. 4. Relative Brennweite f/r der Kreislochlinse mit Mittelnetz in Abhängigkeit von $(U_2 - U_1)/U_1$ und von den Abmessungen (vgl. Fig. 1).

Linsenspannung wesentlich ist, Verwendung finden können. Auch die Erzeugung scharfer Elektronenbrennflecke bis zu etwa 1 mm Durchmesser war möglich.

In der Kurventafel Fig. 4 ist die aus (3) berechnete relative Brennweite f/r in Abhängigkeit von der Linsenspannung bzw. von $(U_2 - U_1)/U_1$ für verschiedene Abmessungen d/r der Kreislochblende mit Mittelnetz aufgetragen.

Die Gaseinsaugung dünner Metallschichten, ein Versuch zur Erklärung der Anomalie der optischen Konstanten.

Von M. Kindinger und K. Koller in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1938.)

Es wird auf Grund der Dispersionsgleichungen der Metalle der Einfluß einer Gaseinsaugung untersucht und gezeigt, daß diese vollkommen hinreicht, alle beobachteten Effekte der Abhängigkeit optischer Konstanten von der Dicke und ihrem Alter zu erklären. Durch Bestimmung des Bremsvermögens von freitragenden Goldschichten zugleich mit der Lichtdurchlässigkeit wird die Menge des eingesaugten Gases bestimmt und gezeigt, daß diese gerade der theoretisch geforderten Menge entspricht.

1. Theoretischer Teil.

Die Dickenabhängigkeit der optischen Konstanten wurde bisher auf zwei Arten erklärt. Eine Gruppe von Autoren nimmt an, daß die freie Weglänge der freien Leitungselektronen mit abnehmender Schichtdicke stark abnehme, während Perucca¹⁾ die Annahme macht, daß mit abnehmender Schichtdicke die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 stark abnehme, und schließlich, bei extrem dünnen Schichten, gegen Null konvergiere. Die Hypothese von Perucca wurde auch von Jagersberger²⁾ zur Erklärung der von ihm untersuchten Alterungserscheinungen an dünnen Silberschichten herangezogen. Die Hypothese der abnehmenden freien Weglänge vermag zwar qualitativ den Gang der optischen Konstanten mit der Dicke darzustellen, wird aber durch die Messungen Schulzes³⁾, der die Konstanten bis zu $2 \text{ m}\mu$ konstant findet, widerlegt. Auf die Messungen von Schulze wird später noch ausführlich eingegangen.

Im folgenden wird versucht, die Anomalie der dünnen Schichten unter Beibehaltung der Annahme, daß die freie Weglänge der Leitungselektronen mit abnehmender Schichtdicke stark abnehme, durch eine Gaseinsaugung zu erklären. Da die Messungen von Schulze ergeben haben, daß bis herab zu $2 \text{ m}\mu$ die optischen Konstanten von der Schichtdicke unabhängig sind, also eine Dickenabhängigkeit erst bei Schichtdicken unter $2 \text{ m}\mu$ der Beobachtung zugänglich wird, kann man annehmen, daß die freie Weglänge der Leitungselektronen erst bei Schichtdicken, die ein Bruchteil der freien Weglänge sind, von der Dicke merklich beeinflußt wird. Das ist auch leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß für die optischen Konstanten

¹⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930. — ²⁾ A. Jagersberger, ZS. f. Phys. **89**, 464, 1934. — ³⁾ R. Schulze, Phys. ZS. **34**, 24, 1933.

nur die Bewegungskomponenten in der Schichtebene in Betracht kommen, und daß diese erst bei sehr geringen Schichtdicken beeinflußt werden können.

Die Dispersionsgleichungen lauten für Metalle in der strengen Form:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{C \lambda'^2 \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda'^2} + \sum \frac{C_i \left(\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)}{\left(\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)^2 + \frac{1}{\lambda^2 \lambda_i'^2}},$$

$$2nk = \frac{C \lambda' \lambda^3}{\lambda^2 + \lambda'^2} + \sum \frac{C_i \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda_i'}}{\left(\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)^2 + \frac{1}{\lambda^2 \lambda_i'^2}},$$

wobei die Konstanten C und λ' die Bedeutung haben

$$C = \frac{N e^2}{\pi m c^2}, \quad \lambda' = \frac{2 \pi m c}{h}.$$

N ist die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 und h die Reibungskonstante aus der Differentialgleichung $m \ddot{x} + h \dot{x} = e \mathfrak{E}_x$, welcher die freien Elektronen folgen. C_i und λ_i' in den Summenausdrücken sind die entsprechenden Größen der gebundenen Elektronen. Es läßt sich leicht zeigen, daß λ' proportional der freien Weglänge der Leitungselektronen und $C \cdot \lambda'$ proportional der elektrischen Leitfähigkeit ist.

Die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Dicke sei durch den Ansatz

$$l = \frac{l_\infty}{f}^*)$$

angenommen, wobei f irgendeine monoton abnehmende Funktion der Dicke h ist, so daß $d f / d h = g$ stets negativ wird. Diese Forderung wird durch den Ansatz

$$f = 1 + \alpha \sum \left(\frac{l_\infty}{h} \right)^n$$

erfüllt. Daraus folgt

$$\lambda' = \frac{\lambda'_\infty}{f}.$$

Es sei N_M die Anzahl der Metallatome und N_G die der aufgesaugten Gasatome und $Z = N_G / N_M$. Die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 im Metall ist proportional der Anzahl der Metallatome, größenordnungsgemäß

*) Der Index ∞ bezieht sich auf das massive Metall.

kann sie ihr gleichgesetzt werden. Durch die Vermehrung der Atomanzahl wird die freie Weglänge der Elektronen verkleinert; es sei

$$l = \frac{l_h}{1 + \beta Z} = \frac{l_h}{\varphi},$$

wobei $\varphi = 1 + \beta Z$ gesetzt wird. Über die Größe von β kann man zwar keine genaue Aussage machen, es ist aber sicher kleiner als 1. Für λ' ergibt sich damit

$$\lambda' = \frac{\lambda'_\infty}{f \cdot \varphi}.$$

Das eingesaugte Gas ist stark ionisiert. Werden von jedem Gasatom γ Elektronen abgegeben, so erhöht sich die Anzahl der freien Elektronen auf $N = N_M (1 + \gamma Z) = N_M \cdot \psi$, wobei $\psi = 1 + \gamma Z$ gesetzt wird. Daraus folgt $C = C_\infty \cdot \psi$. Da die elektrische Leitfähigkeit proportional dem Produkt $C \lambda'$ ist; erhält man

$$\sigma = \sigma_\infty \cdot \frac{\psi}{f \cdot \varphi}.$$

Da die Eigenfrequenzen der Metalle meist im Ultravioletten liegen und dies bei den Gasionen erst recht der Fall ist, können die Summenausdrücke in den Dispersionsgleichungen konstant angenommen werden. Man erhält nun

$$n^2 - k^2 = A - \frac{C_\infty \lambda'^2 x^2 \psi}{f^2 \varphi^2 + x^2},$$

$$2nk = B + \frac{C_\infty \lambda'^2 x \varphi \psi f}{f^2 \varphi^2 + x^2},$$

wobei x als Abkürzung für λ'_∞/λ gesetzt ist. Eine Änderung der optischen Konstanten erfolgt einerseits durch eine Änderung von f mit der Schichtdicke, andererseits durch eine Änderung von Z . Unmittelbar nach der Herstellung der Schicht ist Z verschwindend klein, die Gaseinsaugung wird erst dann erfolgen, wenn die Schicht längere Zeit in einem Gas aufbewahrt wird. Auch in diesem Falle wird sie nicht sofort in vollem Ausmaße beendet sein, sondern es wird eine gewisse Zeit vergehen, in der die optischen Konstanten sich nach einer Richtung hin ändern, um sich dann asymptotisch einem festen Werte zu nähern. Die Geschwindigkeit und der Betrag dieser Änderung kann natürlich von den Herstellungs- und Aufbewahrungsbedingungen abhängig sein. Jedenfalls kann man aber die Schicht unmittelbar nach der Herstellung als weitgehend rein ansehen; für diesen Augenblick gilt also $Z = 0$.

Von großer Bedeutung ist $2nk$, da für dünne Schichten die reflektierte und durchgelassene Lichtintensität, wie aus den Wolterschen¹⁾ Näherungen hervorgeht, nur von $2nk$ abhängt. Zuerst soll die Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht werden: Für $Z = 0$ ist

$$(2nk)_{Z=0} = B + \frac{C_{\infty} \lambda^2 x f}{f^2 + x^2},$$

$$\left(\frac{\partial 2nk}{\partial h}\right)_{Z=0} = -g \cdot C_{\infty} \lambda^2 \frac{f^2 - x^2}{x(f^2 + x^2)^2}.$$

Wie man sieht, hat $2nk$ bei solchen Schichtdicken, bei welchen $f = x$ ist, ein Maximum. Da f mit wachsender Dicke abnimmt, wird $2nk$ zuerst rasch zunehmen und nach Erreichung des Maximums erst rasch, dann immer langsamer abnehmen. Die Lage des Maximums ist von der verwendeten Wellenlänge abhängig, und zwar wird dieses bei wachsender Wellenlänge gegen größere Dicken verschoben. Da f nur bei sehr kleinen Dicken von 1 merklich verschieden ist, kann die Abhängigkeit von der Dicke nur bei solchen Wellenlängen durch eine Messung erfaßbar sein, bei welchen x von der Größenordnung 1 ist. Das ist aber bei Gold und den meisten anderen Metallen erst im Infraroten der Fall. Tatsächlich konnte Schulze bei seinen Messungen keine Abhängigkeit von der Dicke feststellen.

Bei Gaseinsaugung wird

$$2nk = B + \frac{C_{\infty} \lambda^2 x f \varphi \psi}{f^2 \varphi^2 + x^2}.$$

Die Änderung erfolgt hier bei konstanter Dicke. Man erhält

$$\left(\frac{\partial 2nk}{\partial Z}\right)_h = C_{\infty} \lambda^2 \cdot \frac{f}{x} \cdot \frac{x^2 (\gamma \varphi + \beta \psi) + f^2 \varphi^2 (\gamma - \beta)}{(f^2 \varphi^2 + x^2)^2}.$$

Wenn γ größer ist als β , wird $2nk$ durch die Gaseinsaugung stets vergrößert; das infolge der Dickenabhängigkeit auftretende Maximum wird also gegen größere Dicken verschoben. Der Unterschied von $2nk$ vor und nach der Gaseinsaugung ist

$$\Delta 2nk = C_{\infty} \lambda^2 \cdot \frac{f}{x} \cdot \frac{x^2 (\varphi \psi - 1) + f^2 \varphi (\gamma - \beta) Z}{(f^2 \varphi^2 + x^2)(f^2 x^2)}.$$

Wie vorher erwähnt, ist f nur für sehr geringe Dicken wesentlich von 1 verschieden, für solche Dicken, die der Messung verhältnismäßig bequem zugänglich sind, hat es den Wert 1. Ebenso wird φ für nicht allzu kleine Dicken mit guter Näherung gleich 1 zu setzen sein. Z ist, wie die später

¹⁾ H. Wolter, ZS. f. Phys. **105**, 269, 1937.

angeführten Meßergebnisse zeigen, ziemlich genau bestimmbar; es ist daher möglich, für einen mittleren Dickenbereich — es handelt sich dabei um den Bereich von 10 bis 30 $m\mu$ — den Gang der Änderung anzugeben. Für sehr große Werte von x , also für kleine Wellenlängen, kann man im Nenner die 1 und im Zähler den zweiten Summanden gegen x^2 vernachlässigen. Man erhält dann

$$\Delta 2nk = \frac{C_{\infty} \lambda_{\infty}'^2 \gamma Z}{x^3}.$$

Da aber der Anteil der gebundenen Elektronen im Ultravioletten überwiegt, ist diese Änderung unmeßbar klein. Erst bei geringen Dicken, wenn f große Werte annimmt, wird diese Änderung merkbar werden, doch ist dieses Dickengebiet der Messung nicht zugänglich — es handelt sich hier um Dicken unter 1 $m\mu$ und in diesem Dickenbereich sind die Meßfehler bereits von derselben Größenordnung. —

Es wird bei kleinen Wellenlängen die Änderung praktisch unabhängig von der Wellenlänge sein und von sehr kleinem Betrage. Anders ist das Verhalten bei großen Wellenlängen. In diesem Falle ist x sehr klein, es überwiegen im Zähler und im Nenner die anderen Größen. Vernachlässigt man hier x , so ergibt sich die Änderung zu

$$\Delta 2nk = C_{\infty} \lambda_{\infty}'^2 \frac{(\gamma - \beta) Z}{x \cdot f \cdot \varphi},$$

also proportional Z . In diesem Falle ist der Anteil der gebundenen Elektronen klein gegen den der freien, es wird also die relative Änderung sehr groß und daher gut meßbar sein.

Es ist also durch eine Gaseinsaugung eine Vergrößerung von $2nk$ und eine Verschiebung seines Maximums gegen größere Dicken zu erwarten, und zwar sind die beiden Effekte unmeßbar klein bei kleinen und sehr groß bei großen Wellenlängen. Am besten läßt sich die Gaseinsaugung durch die Änderung der Lichtdurchlässigkeit beobachten. Mit Hilfe der Wolterschen Näherungsformel läßt sich die Änderung abschätzen. Es ist

$$\frac{\Delta D}{D} = - \text{const } D^{1/2} \cdot C_{\infty} \lambda_{\infty}' \cdot f \cdot h \frac{x^2 (\varphi \psi - 1) + f^2 \varphi (\gamma - \beta) Z}{(f^2 \varphi^2 + x^2) (f^2 + x^2)},$$

wobei D die Durchlässigkeit vor der Gaseinsaugung bedeutet. Die Durchlässigkeitsänderung ist stets negativ. Im Gegensatz zu $2nk$ ist aber bei sehr kleinen Dicken die Änderung wegen des Faktors h sehr klein, so daß Durchlässigkeitsänderungen nur bei mittleren Dicken gemessen werden können. Bei kleinen Werten von x , also bei großen Wellenlängen, wird die

Änderung entsprechend dem $2nk$ sehr groß. Es wurden auch Durchlässigkeitsänderungen über 30% beobachtet. Eine positive Änderung ist normalerweise nicht möglich; rein formal gibt die Gleichung auch den Gang bei einer chemischen Reaktion an, indem in diesem Falle γ negativ würde, die Änderung wäre dann positiv.

Von geringerer Bedeutung ist $n^2 - k^2$. Den Gang mit der Dicke zeigt

$$n^2 - k^2 = A - \frac{C_\infty \lambda^2 x^2}{f^2 + x^2},$$

$$\left(\frac{\partial n^2 - k^2}{\partial h} \right)_{z=0} = g \cdot \frac{2 C_\infty \lambda^2 f}{x (f^2 + x^2)^2} < 0.$$

Es wird mit zunehmender Dicke monoton abnehmen. Bei einer Gaseinsaugung

$$\left(\frac{\partial (n^2 - k^2)}{\partial Z} \right)_h = - C_\infty \lambda_\infty^2 \cdot \frac{f^2 \varphi (\gamma - 2\beta - \beta\gamma Z) + \gamma x^2}{(f^2 \varphi^2 + x^2)^2} < 0$$

ist die Änderung stets negativ, es wird $n^2 - k^2$ noch stärker abnehmen. Ein Minimum kann nicht auftreten, außer wenn eine Änderung durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird.

2. Experimenteller Teil.

Wenn eine Gaseinsaugung die Ursache der Anomalie ist, also in einem solchen Maße auftritt, muß sie auch einen Einfluß auf das Bremsvermögen für α -Strahlen haben. Es muß aber auch die Masse gegenüber der des reinen Metalls vergrößert erscheinen. Daraus folgt, daß die Dickenbestimmung aus der Wägung stets falsch sein muß, außer es handelt sich um sehr dicke Schichten. Durch Wägung in Verbindung mit der Messung des Luftäquivalents läßt sich jedoch die Dicke des reinen Metalls, oder richtiger die Masse pro Flächeneinheit $P_M = \varrho_M h_M$, bestimmen und ebenso die des eingesaugten Gases. Daraus erhält man dann das Verhältnis der Anzahl der Gasatome zu der der Metallatome. Es sei P die Masse pro Flächeneinheit der Kombination Metall und Gas und L ihr Luftäquivalent. Das Luftäquivalent setzt sich additiv aus dem des Metalls und dem des Gases zusammen, es ist also $L = L_M + L_G$. Wird $L_M = C_M \cdot P_M$ und $L_G = C_G \cdot P_G$ gesetzt, wobei sich die Indizes M und G auf das reine Metall und das reine Gas beziehen und $P = P_M + P_G$, so erhält man

$$P_M = \frac{C_G \cdot P - L}{C_G - C_M},$$

$$P_G = \frac{L - C_M \cdot P}{C_G - C_M}$$

und für das Verhältnis der Atomanzahlen des Gases und des Metalls

$$Z = \frac{P_G \cdot A_M}{P_M \cdot A_G},$$

wobei A_M und A_G die Atomgewichte des Metalls und des Gases bedeuten.

Wenn also die Gaseinsaugung die Ursache der Anomalie ist, so muß auch das Luftäquivalent einen Gang mit der Dicke aufweisen. Für dicke Schichten wurde von Marsden und Richardson¹⁾ das Luftäquivalent gemessen und dabei festgestellt, daß das Verhältnis von Luftäquivalent zur Dicke bzw. zur Masse pro Flächeneinheit konstant ist. Es wurde nun das Luftäquivalent sehr dünner Goldfolien gemessen. Die zur Messung verwendete Apparatur ist im wesentlichen von Berta Karlik²⁾ beschrieben, so daß sich eine Beschreibung erübrigt. Es wurde nur die Empfindlichkeit vergrößert, so daß noch Luftäquivalente von 0,02 mm gemessen werden konnten.

In Tabelle 1 sind die Resultate der Messungen angegeben. Da es sich bei der Gaseinsaugung wahrscheinlich um Sauerstoff oder Stickstoff handelt, wurde der Berechnung von Z ein fiktives Atomgewicht 15 zugrunde gelegt. P ist das durch Wägung bestimmte Gewicht pro Flächeneinheit der Kombination Metall-Gas, P_M und P_G des reinen Metalls und Gases, L das gemessene Luftäquivalent.

Tabelle 1.

Nr.	P	L	P_M	P_G	h_M	Z
1	0,266	61,5	0,2644	0,0016	137,0	0,08
2	0,140	33	0,1380	0,0020	71,5	0,19
3	0,114	27	0,1122	0,0018	58,1	0,21
4	0,059	16	0,0543	0,0047	28,1	1,14
5	0,075	19	0,0715	0,0035	37,1	0,64
6	0,053	15	0,0476	0,0054	24,7	1,49
7	0,044	14	0,0367	0,0073	19,0	2,62
8	0,113	27	0,1107	0,0023	57,4	0,27
9	0,098	23	0,0968	0,0012	50,2	0,16
10	0,084	21	0,0806	0,0034	41,8	0,55
11	0,069	18	0,0648	0,0038	33,6	0,77
12	0,063	17	0,0582	0,0048	30,2	1,08
13	0,052	16	0,0444	0,0076	23,0	2,25
14	0,050	12	0,0489	0,0011	25,3	0,30
15	0,037	13	0,0286	0,0084	14,8	3,86
16	0,024	10	0,0157	0,0083	8,1	6,95

Bei einer zweiten Serie von Folien wurde die Dicke aus der Bestäubungsdauer bestimmt. Geeicht war der Apparat schon von Frl. Holub³⁾, zur

¹⁾ E. Marsden und H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 184, 1913. —

²⁾ B. Karlik, Wien. Ber. **305**, 1933. — ³⁾ E. Holub, Diss. Wien 1936.

Tabelle 2.

Nr.	Bestäubungsdauer in Min.	Dicke aus Bestäubungsdauer	Dicke aus Wägung	LD.	L
1	53	108,6	108,2	0,0	0,48
2	43	88,2	89,3	0,8	0,39
3	30	61,5	—	4,0	0,29
4	25	51,3	—	7,5	0,25
5	20	41,0	—	10,7	0,20
6	15	30,8	—	17,6	—
7	12	24,6	—	24,4	—
8	10	20,5	—	29,0	0,14
9	8	16,4	—	36,2	—
10	7	14,4	—	39,3	—
11	6	12,3	—	44,9	0,13
12	5	10,3	—	48,4	0,12
13	4	8,2	—	58,9	0,12
14	3	6,2	—	62,7	0,10
15	2,5	5,1	—	68,6	0,10
16	280	574,0	570,0	0,0	2,48

Kontrolle wurden auch einige Folien gewogen. Sowohl bei dieser Serie als auch bei der ersten wurde außer dem Luftäquivalent auch die Lichtdurch-

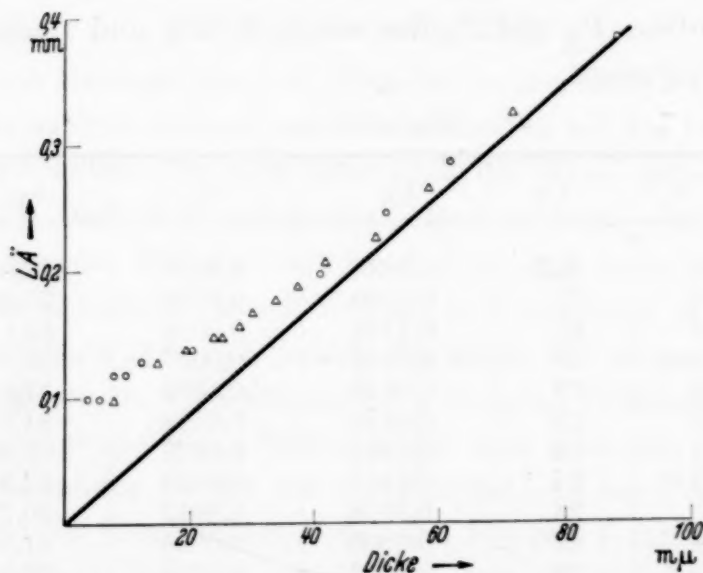


Fig. 1. Luftäquivalent als Funktion der Schichtdicke.

○ Dicke aus Bestäubungsdauer 2. Meßreihe. Δ Dicke aus Rechnung 1. Meßreihe. Die Gerade durch den Ursprung ist das Luftäquivalent für sehr dicke Schichten und entspricht den von Marsden und Richardson gemessenen Werten für eine Restreichweite von 15,2 mm.

lässigkeit für die Wellenlänge 436 mμ gemessen. Die Werte sind in Tabelle 2 angegeben. LD. ist die Lichtdurchlässigkeit.

In Fig. 1 sind die Luftäquivalente der beiden Meßreihen in Abhängigkeit von der Dicke dargestellt, wobei aus der ersten Reihe die aus der

Rechnung gewonnene Metalldicke h_M , in der zweiten die aus der Bestäubungsdauer gewonnene Dicke genommen wurden. Wie man sieht, stimmen diese Werte sehr gut überein. Wie aus der Gaseinsaugung nicht anders zu erwarten ist, kann also die Dicke nicht durch eine Wägung allein bestimmt werden, wohl aber aus der Bestäubungsdauer.

Die Lichtdurchlässigkeit frei tragender planparalleler Schichten läßt sich exakt berechnen. Man erhält dafür die Formel

$$D = \frac{A \cdot e^x}{B e^{2x} + C \cdot e^x + D},$$

wobei die Größen A, B, C, D x und y die Bedeutung

$$\begin{aligned} A &= 16(n^2 + k^2), & C_1 &= 8k(n^2 + k^2 - 1), & x &= 4\pi k \cdot h/\lambda, \\ B &= [(n+1)^2 + k^2]^2, & C_2 &= 2[(n^2 + k^2 - 1)^2 - 4k^2], & y &= 4\pi n \cdot h/\lambda, \\ C &= C_1 \sin y - C_2 \cos y, & D &= [(n-1)^2 + k^2]^2, \end{aligned}$$

haben. λ ist die Vakuumwellenlänge des verwendeten Lichtes. Für den Brechungsquotienten n und den Extinktionskoeffizienten k liegen verschiedene Werte vor. Für massives Gold findet Tool $n = 1,55$, ebenso Pflüger für elektrolytisch niedergeschlagenes Gold; für dünne elektrolytisch niedergeschlagene Schichten ist $n = 1,22$. Dieser Wert ist durch Interpolation nach den Angaben von Meier ermittelt. Der Extinktionskoeffizient ist stets $k = 1,72$. Alle diese Werte beziehen sich auf die Wellenlänge $436 \text{ m}\mu$.

In Tabelle 3 sind die Lichtdurchlässigkeiten der beiden Meßreihen angegeben. In der ersten Meßreihe treten zwei verschiedene Dicken auf;

Tabelle 3.

1. Meßreihe.

2. Meßreihe.

Nr.	h	h_M	LD.	Nr.	h	LD.
1	138,0	137,0	0,0	1	108,6	0,0
2	72,5	71,5	2,0	2	88,2	0,8
3	59,0	58,1	6,0	3	61,5	4,0
4	30,8	28,1	21,8	4	51,3	7,5
5	39,0	37,1	14,2	5	41,0	10,7
6	27,5	24,7	25,0	6	30,8	17,6
7	23,7	19,0	30,7	7	24,6	24,4
8	58,7	57,4	4,2	8	20,5	29,0
9	50,8	50,2	7,8	9	16,4	36,2
10	43,9	41,8	10,9	10	14,4	39,3
11	35,5	33,6	16,6	11	12,3	44,9
12	32,4	30,2	19,5	12	10,3	48,4
13	26,7	23,0	26,7	13	8,2	58,9
14	25,8	25,3	22,7	14	6,2	62,7
15	19,2	14,8	35,7	15	5,1	68,6
16	12,2	8,1	39,7			

die erste h ist jene, die man aus der Wägung allein unter Annahme der Dichte des massiven Goldes erhält, die zweite h_M ist die aus der Wägung in Verbindung mit der Messung des Luftäquivalents bestimmte „reine Metalldicke“. In der zweiten Meßreihe ist h die Dicke, die aus der Bestäubungsdauer auf Grund der Wägung sehr dicker Schichten bestimmt ist.

In Fig. 2 sind diese Werte der Lichtdurchlässigkeit als Funktion der Schichtdicke dargestellt.

Aus der Fig. 2 ist deutlich ersichtlich, daß die LD. für die aus der Bestäubungsdauer bestimmte Dicke sehr gut mit der theoretischen LD. für den Brechungsquotienten des massiven Goldes übereinstimmt; die LD. für die aus der Wägung allein bestimmten Dicke h stimmt mit der für den Brechungsquotienten für dünne Schichtdicken überein; bei der Reduktion auf die reine

Metalldicke h_M ergeben sich wieder dieselben Werte wie bei der Dickenbestimmung aus der Bestäubungsdauer. Eine Ausnahme machen die

Schichten Nr. 14 und 16 der ersten Meßreihe. Nr. 14 zeigt keine Abweichung der beiden Dicken, die LD. entspricht der theoretischen für $n = 1,55$ des massiven Goldes. Bei dieser Schicht ist aber auch das Luft-

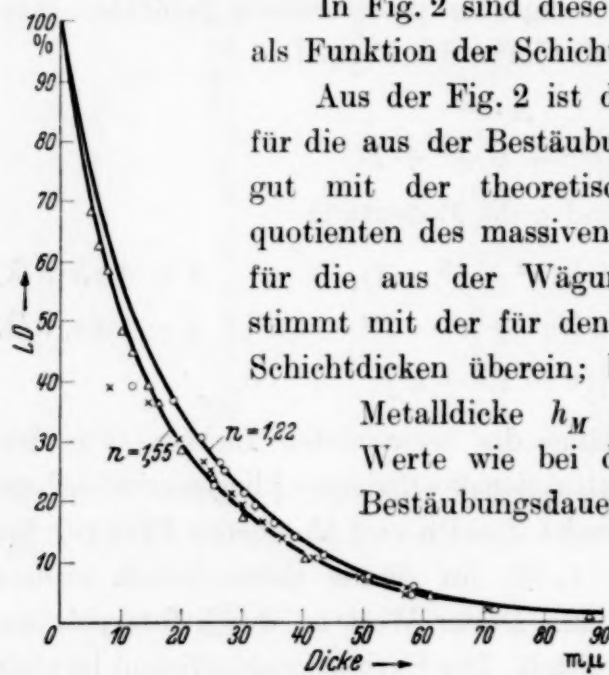


Fig. 2. Lichtdurchlässigkeit als Funktion der Schichtdicke.

○ Dicke aus Wägung, 1. Meßreihe. × Berechnete Dicke, 1. Meßreihe. Δ Dicke aus Bestäubungsdauer, 2. Meßreihe. Die Kurven sind die berechneten Lichtdurchlässigkeiten für $n = 1,55$ und $n = 1,22$.

äquivalent ohne Abweichung von dem des massiven Goldes. Diese Schicht zeigt also weder in der Lichtdurchlässigkeit, also den optischen Konstanten, noch im Luftäquivalent eine Anomalie. Wieso dies der Fall ist, konnte nicht festgestellt werden, die Herstellung und weitere Behandlung unterschied sich, soweit eben festgestellt werden konnte, durch nichts von der anderen. Die kleinere LD. der Schicht Nr. 16 stammt daher, daß die Schicht bei der Messung der LD. beschädigt wurde und daher ein Teil der gemessenen Fläche von einem Lappen überdeckt war. Wegen der Schwierigkeit der Herstellung einer so großen frei tragenden Schicht in dieser Dicke wurde davon Abstand genommen, diesen Punkt an einer neuen Schicht zu bestimmen.

Da die LD. bei der Reduktion auf reine Metalldicke dieselbe ist wie bei der Bestimmung aus der Bestäubungsdauer und sie mit der für die optischen Konstanten des massiven Goldes berechneten theoretischen LD. überein-

stimmt, kann man schließen, daß für die Wellenlänge 436 m μ die optischen Konstanten durch die Gaseinsaugung nicht verändert werden. Das ist auch aus den erweiterten Dispersionsgleichungen nicht anders zu erwarten. Für Gold ist $\lambda'_{\infty} = 37000$, daraus ergibt sich für x der Wert 85, also schon ziemlich groß gegen 1. Bei Silber, für welches $\lambda'_{\infty} = 9800$ ist, wird x bei derselben Wellenlänge 436 m μ 22,5, das ist mit 1 schon vergleichbar. Bei Silber sind aber auch gut meßbare Veränderungen festgestellt worden, nämlich der Gang der optischen Konstanten mit der Schichtdicke und die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit, also ein Gang der optischen Konstanten mit der Zeit, die sogenannten Alterungserscheinungen. Wie aus den Messungen von Goos¹⁾ hervorgeht, sind die optischen Konstanten im Ultravioletten wirklich konstant, und zwar erhält er als Grenzwellenlänge bei Silber ungefähr 260 m μ und bei Gold 450 m μ . Das gibt für x die Werte 37 und 82. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, daß die Grenzwellenlänge für alle Metalle denselben Wert von x ergibt, doch kann man aus der schlechten Übereinstimmung für Gold und Silber noch nichts aussagen, weil erstens die Werte von λ'_{∞} noch zu wenig genau bekannt sind, und zweitens die Gaseinsaugung für verschiedene Metalle auch nicht im gleichen Maße erfolgen muß. Untersuchungen über Silber in dieser Hinsicht sind bereits im Gange. Allerdings ist bei Silber noch zu berücksichtigen, daß dieses wesentlich leichter chemisch reagiert als Gold. Für quantitative Untersuchungen scheint Silber also nicht geeignet zu sein, der qualitative Gang ist aber, wie später noch gezeigt wird, in guter Übereinstimmung mit der Hypothese der Gaseinsaugung.

Die beste Methode der Beobachtung des Gaseffektes ist die Verfolgung der Alterungserscheinungen. Diese wurden besonders eingehend an Silber im hiesigen Institut untersucht. Schon Pogany²⁾ hat bemerkt, daß die dünnen Schichten in der ersten Zeit nach der Herstellung nicht konstant blieben, weshalb er die Messungen erst dann durchführte, wenn die Schichten ihre Alterung abgeschlossen hatten. Pogany fand, daß dies in ungefähr 3 bis 4 Tagen der Fall war. Die genauesten Untersuchungen dieser Alterung wurden am hiesigen Institut von Jagersberger und Schmid³⁾ gemacht. Sie fanden, daß die Alterung bei Silberschichten, die in Luft aufbewahrt wurden, anfänglich sehr rasch erfolgte und allmählich abklang, bis sie nach ungefähr 10 Tagen vollendet war. Praktisch war dies schon nach ungefähr 3 Tagen der Fall, denn nach dieser Zeit erfolgte die Veränderung

¹⁾ F. Goos, ZS. f. Phys. **100**, 95, 1936; **106**, 606, 1937. — ²⁾ B. Pogany, Ann. d. Phys. **49**, 331, 1916. — ³⁾ A. Jagersberger u. F. Schmid, ZS. f. Phys. **89**, 557, 1934; **88**, 265, 1934.

nur mehr sehr langsam und in sehr geringem Grade. Wurden die Schichten im Vakuum aufbewahrt, so erfolgte die Änderung wesentlich langsamer, der schließlich erreichte Endzustand aber war derselbe wie bei den in Luft aufbewahrten Schichten. Bei diesen „Vakuumschichten“ dauerte die Alterung bis 70 Tage. Bei sehr dicken Schichten wurde keine Änderung festgestellt, mit abnehmender Schichtdicke nahm der Betrag der Änderung zu, um bei sehr dünnen Schichten wieder abzunehmen. Bei einer Schichtdicke von ungefähr $4,5 \mu$ blieben die Schichten konstant, bei kleineren Dicken nahm die Lichtdurchlässigkeit sogar zu. Bis auf die Zunahme der Lichtdurchlässigkeit der dünnsten Schichten stimmt diese Alterung sehr gut mit der durch die Gaseinsaugung erforderten überein. Die Zunahme bei den dünnsten Schichten dürfte auf eine chemische Reaktion, wahrscheinlich auf eine Sulfidierung, zurückzuführen sein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß chemische Reaktionen bei den dünnsten Schichten sehr viel leichter eintreten werden als bei dicken, außerdem handelte es sich bei diesen Schichten um solche, die auf einer Unterlage, in diesem Falle Glas, niedergeschlagen waren, und der Einfluß der Unterlage ist bis heute noch nicht bekannt aber jedenfalls vorhanden. Später wurden dieselben Untersuchungen von Holub an Gold durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei Gold keinerlei Alterungserscheinungen zu beobachten waren, zumindest blieben sie innerhalb der Fehlergrenzen. Ebenso wie beim Silber wurden auch die Goldschichten zum Teil in Luft, zum Teil im Vakuum aufbewahrt, doch zeigte sich zwischen diesen kein Unterschied.

Der Umstand, daß „Vakuumschichten“ langsamer altern als „Luftschichten“, aber sich in ihrem Verhalten nur durch die Geschwindigkeit der Alterung unterscheiden, ist durchaus erklärlich, da im erreichten Vakuum stets genügend Gasatome vorhanden sind, die, wenn sie vom Metall eingesaugt werden, die Alterung hervorrufen; es ist aber auch begreiflich, daß diese Einsaugung bei geringem Druck langsamer vor sich gehen wird.

Wie aus der Hypothese der Gaseinsaugung hervorgeht, ist es unmöglich, durch eine Wägung allein die Dicke dünner Schichten zu bestimmen. Die Dickenbestimmung kann nur durch die Dauer der Bestäubung bzw. der Verdampfung in Verbindung mit der Wägung sehr dicker Schichten genau sein. Alle Dickenbestimmungen durch Wägung allein müssen bei dünnen Schichten falsch sein, die scheinbare Dicke ist bei den dünnsten Schichten das Doppelte der wahren Dicke oder noch mehr. Auch muß man bei der Wägung den Zeitpunkt der Wägung nach der Herstellung der Schicht berücksichtigen. Die fehlerhafte Dickenbestimmung durch reine Wägung ist eine Ursache der Diskrepanz der verschiedenen Ergebnisse. Die optischen

Konstanten dünner Metallschichten können aber auch nur bei Ausschaltung der Gaseinsaugung gemessen werden. Das hat aber Schulze getan. Schulze hat zuerst sehr dicke frei tragende Schichten erzeugt, deren Dicke er durch Wägung bestimmen konnte. In einem Zerstäubungsapparat verdünnte er sie und konnte seine Messungen im Apparat durchführen, ohne die Schichten an die Luft zu bringen. Die Dicke bestimmte er aus der Dauer der Verdünnung. Auf diese Weise konnte er feststellen, daß die optischen Konstanten bis herab zu einer Dicke von $2\text{ m}\mu$ von der Dicke unabhängig sind. Daraus folgt, daß die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Dicke erst bei Schichtdicken unter $2\text{ m}\mu$ auftritt.

Wie früher schon besprochen, soll die Gaseinsaugung und damit die Alterung der Schichten besonders stark bei großen Wellenlängen bemerkbar sein. Leider liegen wenig Untersuchungen über Alterungserscheinungen vor. Systematisch für alle Wellenlängen sind sie noch nicht untersucht worden. Murmann¹⁾ findet bei Silber ein Absinken der Durchlässigkeit für ultrarotes Licht bis auf ungefähr 30% des ursprünglichen Wertes, was mit der Gaseinsaugung gut übereinstimmt.

Janitzky²⁾ hat schon 1925 gefunden, daß hoch entgaste Anoden den Strom in Ionenröhren unterbrechen. Aus eingehenden Untersuchungen entgaster und nichtentgaster Drähte schloß er, daß bei tiefen und mittleren Temperaturen die Leitfähigkeit der Metalle den durch Dissoziation gelöster Gase frei gewordenen Elektronen zuzuschreiben sei; erst bei hohen Temperaturen soll der Einfluß der freien Metallelektronen überwiegen.

3. Zusammenfassung.

Es wird angenommen, daß dünne Metallschichten große Mengen Gas aufnehmen; durch die durch Ionisation der Gasatome frei werdenden Elektronen wird die Anzahl der freien Elektronen stark vermehrt. Die durch Wägung bestimmte Dicke dünnster Metallschichten wird durch die Gaseinsaugung um mehr als 100% gefälscht. Auf Grund der Dispersionsgleichungen wird der Einfluß der Gaseinsaugung diskutiert, er wird groß bei großer Wellenlänge und verschwindet im Ultraviolett; er ist verschwindend bei großen Schichtdicken und ebenfalls bei den dünnsten Schichten, bemerkbar ist er nur bei mittleren Dicken — wie aus den verschiedenen Messungen hervorgeht, etwa zwischen 5 und $30\text{ m}\mu$ —. Die Diskrepanz der Resultate der verschiedenen Autoren wird teils auf die

¹⁾ H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 755, 1929. — ²⁾ A. Janitzky, ebenda **31**, 277, 1925.

falsche Dickenbestimmung durch Wägung, teils auf die Veränderung der optischen Konstanten infolge der Gaseinsaugung, der sogenannten Alterung, zurückgeführt. Durch Messung des Luftäquivalents dünner frei tragender Goldschichten für α -Strahlen konnte das Verhältnis der Anzahl der eingesaugten Gasatome zu der des Goldes bestimmt werden. Die Messung der Lichtdurchlässigkeit für die Wellenlänge 436 m μ ergab sich in Übereinstimmung mit der für die Konstanten des massiven Goldes berechneten theoretischen Durchlässigkeit, wenn die reduzierte „reine Metalldicke“ zugrunde gelegt wurde; für die aus Wägung unter Annahme der Dichte des massiven Goldes bestimmte Dicke ergab sich eine Durchlässigkeit, die den für dünne Schichten nach Meier geltenden Konstanten entspricht.

Wien, Vereinigtes I. und II. Physikalisches Institut der Universität,
Juni 1938.

Die Grenzen der Anwendbarkeit der bisherigen Quantentheorie.

Von W. Heisenberg, Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1938.)

Stellt man die Quantentheorie der Wellenfelder in einer Form dar, in der ihre relativistische Invarianz besonders einfach erkennbar wird, so bieten sich gewisse natürlich scheinende Annahmen über die Grenzen dar, bis zu denen die Anwendung der bisherigen Quantentheorie gerechtfertigt ist (Abschnitt 1). Diese Annahmen werden auf einige spezielle Fragen angewendet (Abschnitt 2). Schließlich werden die Erscheinungen besprochen, die außerhalb des Anwendungsbereichs der bisherigen Theorie liegen (Abschnitt 3).

Bekanntlich verbieten die in der Quantentheorie der Wellenfelder auftretenden Divergenzen bisher die Formulierung einer in sich geschlossenen Quantentheorie der Elementarteilchen¹⁾, die von den in der Kernphysik und der Höhenstrahlung beobachteten Erscheinungen von selbst Rechenschaft geben müßte. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß in der Theorie der Elementarteilchen eine universelle Konstante von der Dimension einer Länge eine grundsätzliche Rolle spielt und daß die genannten Divergenzen verschwinden, wenn man auf diese Konstante achtet²⁾; von diesem Gesichtspunkt aus vergleicht man also die Divergenzen der heutigen Wellentheorie mit denen, die früher etwa im Gesetz der schwarzen Strahlung auftraten und die erst verschwanden, als man lernte, auf die universelle Konstante \hbar in der Strahlungstheorie zu achten. Die universelle Länge sollte nach den Erfahrungen der Kernphysik etwa die Größenordnung des klassischen Elektronenradius $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-13}$ cm besitzen. Als ihre charakteristischen Auswirkungen kann man die Existenz der Elementarteilchen der ungefähren Masse $\hbar/r_0 c$ ansehen (zu ihnen wird man die Neutronen, Protonen und die schweren Elektronen rechnen), die Kernkräfte von der Reichweite r_0 und schließlich das Auftreten von Explosionen beim Zusammenstoß von Teilchen, deren Energie im Schwerpunktsystem den Wert $\hbar c/r_0$ überschreitet. Gleichzeitig wird man annehmen, daß die universelle Länge die Grenzen der Anwendbarkeit der bisherigen Theorien bezeichnet in ähnlicher Weise, wie etwa \hbar und c die Grenzen der Anwendbarkeit der klassischen Physik festlegen. Da die

¹⁾ Vgl. z. B. W. Pauli, Handb. d. Phys. **24**, S. 269 u. f. — ²⁾ Vgl. N. Bohr, Kongreß in Rom 1931, S. 121; Solvay-Bericht 1933, S. 216; M. Born, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410, 1933 u. f.; **165**, 291, 1938 u. f.; A. March, ZS. f. Phys. **104**, 93, 1936 u. f.; W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **32**, 20, 1938.

Länge einer Strecke keine relativistisch invariante Größe und es daher nicht ganz selbstverständlich ist, wie eine Konstante von der Dimension einer Länge eine relativistisch invariante Theorie begrenzen kann, soll im folgenden eine genauere Festlegung dieser Grenzen versucht werden. Dabei muß sogleich hervorgehoben werden, daß die Angabe, die universelle Länge habe die Größenordnung des klassischen Elektronenradius, dem Wert dieser Länge noch einen verhältnismäßig weiten Spielraum lassen soll. Wahrscheinlich stellt $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-13}$ cm eher eine obere Grenze für diese Konstante in den folgenden Rechnungen dar und es wäre in manchen Formeln vielleicht richtiger, r_0 durch einen fünf- oder zehnmal kleineren Wert zu ersetzen. Eine solche Unbestimmtheit kann einstweilen nicht vermieden werden; auch in der Quantenmechanik konnte ja erst die exakte Theorie die Vorstellung der Phasenraumzellen von der Größe h präzisieren zu der Gleichung $\Delta p \cdot \Delta q \geq h/4\pi$.

1. Festlegung der Grenzen.

a) Zunächst soll der mathematische Apparat einer relativistisch-invarianten Quantentheorie der Wellenfelder, so wie er sich darstellt, wenn man auf die Divergenzen nicht weiter achtet, kurz beschrieben werden. In einer solchen Theorie treten Wellenfunktionen auf, die jeweils einer bestimmten Teilchenzahl zugeordnet sind; etwa die elektromagnetischen Wellen, die Lichtquanten repräsentieren, die de Broglieschen Wellen der Elektronen usw. Zu jeder Wellenfunktion gibt es eine kanonisch konjugierte, und zwischen kanonisch konjugierten Wellenfunktionen bestehen die üblichen Vertauschungsrelationen. Die Hamilton-Funktion enthält Integrale über quadratische Ausdrücke in den Wellenfunktionen, die die kinetische Energie der freien Teilchen bedeuten; ferner die Wechselwirkungsterme. Diese Wechselwirkungsenergien sind in den meisten einfachen Fällen Raumintegrale über einen Skalar, der aus mehr als zwei Wellenfunktionen verschiedener Teilchensorten aufgebaut ist. Die Wellenfunktionen können nach ebenen Wellen unter Annahme irgendeiner Periodizitätsbedingung entwickelt werden:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum C_{\mathbf{f}}^{\lambda} a_{\mathbf{f}}^{\lambda}(t) e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}}; \quad (1)$$

hierin bedeuten $C_{\mathbf{f}}^{\lambda}$ die Normierungskonstanten, während für $a_{\mathbf{f}}^{\lambda}$ die üblichen Beziehungen

$$a_{\mathbf{f}}^{*\lambda} a_{\mathbf{f}}^{\mu} + a_{\mathbf{f}}^{\mu} a_{\mathbf{f}}^{*\lambda} = \delta_{\mathbf{f}\mathbf{f}} \delta_{\mu\lambda}; \quad a_{\mathbf{f}}^{*\lambda} a_{\mathbf{f}}^{\lambda} = N_{\mathbf{f}}^{\lambda} \quad (2)$$

gelten sollen; $N_{\mathbf{f}}^{\lambda}$ bedeutet die Anzahl der Teilchen der Sorte λ mit dem Impuls \mathbf{f} und hat (hier ist als Beispiel das Pauli-Prinzip vorausgesetzt) die Eigenwerte 0 und 1.

Die Quantentheorie beschreibt nun das Verhalten eines den Zustand des Systems repräsentierenden Funktionals, das z. B. von den N_t^λ abhängen kann. Die zeitliche Änderung dieses Funktionals $\Phi(N_t^\lambda \dots t)$ wird festgelegt durch die Funktionalgleichung

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (3)$$

wobei in der Hamilton-Funktion H in der üblichen Weise die a_t^λ als Operatoren aufgefaßt werden müssen, die N_t^λ in $1 - N_t^\lambda$ verwandeln. Die Hamilton-Funktion hat in diesen Operatoren etwa die Gestalt:

$$H = \sum N_t^\lambda E_t^\lambda + \int H_{tt''t'''}^{\lambda\mu\nu} a_t^{*\lambda} a_t^\lambda a_{t''}^{*\mu} a_{t'''}^\nu e^{i(t' + t'' - t - t''')\tau} d\tau, \quad (4)$$

wobei E_t^λ die Energie der freien Teilchen zum Impuls τ , und das Integral die Wechselwirkungsenergie darstellt. Setzt man nun

$$\chi(N_t^\lambda \dots t) = \Phi(N_t^\lambda \dots t) e^{\frac{i}{\hbar} \sum E_t^\lambda N_t^\lambda t}, \quad (5)$$

so gilt für χ die Gleichung:

$$i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \sum E_t^\lambda N_t^\lambda t} \frac{\partial \chi}{\partial t} = \int \sum H_{tt''t'''}^{\lambda\mu\nu} e^{i(t' + t'' - t - t''')\tau} d\tau a_t^{*\lambda} a_t^\lambda a_{t''}^{*\mu} a_{t'''}^\nu e^{-\frac{i}{\hbar} \sum E_t^\lambda N_t^\lambda t} \cdot \chi \quad (6)$$

oder

$$\begin{aligned} & \chi(N_t^\lambda \dots; t + dt) \\ &= \left(1 - \frac{idt}{\hbar} \int d\tau \sum H_{tt''t'''}^{\lambda\mu\nu} e^{i(t' + t'' - t - t''')\tau - \frac{i}{\hbar} (E' + E'' - E - E'')t} \right. \\ & \quad \left. a_t^{*\lambda} a_t^\lambda a_{t''}^{*\mu} a_{t'''}^\nu \right) \chi(N_t^\lambda \dots t). \quad (7) \end{aligned}$$

Diese Schreibweise macht deutlich, wie die Änderung des Zustandes der freien Teilchen hervorgerufen wird durch die Übergangsprozesse, die in den Operatoren der Wechselwirkungsenergie ausgedrückt sind. Eine einfache Verallgemeinerung der Gleichung (7) führt zu der Formel:

$$\begin{aligned} \chi(N_t^\lambda \dots; t_1) &= \prod \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} d\omega \sum e^{i(t' + t'' - t - t''')\tau - \frac{i}{\hbar} (E' + E'' - E - E'')t} \right. \\ & \quad \left. \cdot H_{tt''t'''}^{\lambda\mu\nu} \cdot a_t^{*\lambda} a_t^\lambda a_{t''}^{*\mu} a_{t'''}^\nu \right\} \chi(N_t^\lambda \dots; t_0). \quad (8) \end{aligned}$$

Das Produkt über $d\omega$ ($d\omega$ ist das vierdimensionale Volumenelement $d\mathbf{r} \cdot dt$) ist zu erstrecken über das ganze Raumzeitgebiet zwischen den durch die beiden Zeiten t_0 und t_1 bestimmten Schnitten. Dabei brauchen diese Schnitte nicht notwendig parallel zu sein, nur muß in dem ganzen Raumgebiet, in dem der Vorgang sich abspielt, $t_1 > t_0$ sein. Ferner ist bei der

Bildung des Produktes wegen der Nichtkommutativität stets darauf zu achten, daß die Faktoren zeitlich geordnet sind, d. h. daß die zu größeren Zeiten gehörigen Faktoren weiter links stehen; die zeitliche Ordnung ändert sich bei Lorentz-Transformationen nicht. Die relativistische Invarianz des ganzen Formalismus ist also an Gleichung (8) unmittelbar ersichtlich, wenn man sich daran erinnert, daß die Wechselwirkungsenergiedichte ein Skalar, also lorentz-invariant ist. Wenn man die Wechselwirkungsenergie als kleine Störung betrachtet, so kann man aus (8) leicht die bekannten Formeln für den Übergang des Systems in einen anderen Zustand ableiten. Charakterisiert man den Zustand zur Vereinfachung der Schreibweise durch einen Index (i, k, \dots) statt durch die Angabe der Impulse der Teilchen, so erhält man für den Übergang aus einem Zustand i in einen Zustand k die Formel

$$\chi_k(t_1) = \left\{ \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar} H_{ki} \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_i)t} dt + \sum_l \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 H_{kl} H_{li} \int_{t_0}^{t_1} dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t'} \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_i)t''} + \dots \right\} \chi_i(t_0). \quad (9)$$

Hierin bedeuten die H_{ki} schon die Raumintegrale über die Wechselwirkungselemente in (8); die H_{ki} gehören also zu Übergängen, bei denen der Impuls erhalten bleibt. Ferner ist für (9) vorausgesetzt, daß die Schnitte t_1 und t_0 parallel sind, d. h. Gleichung (9) bezieht sich auf ein bestimmtes Koordinatensystem. Wenn von einem bestimmten Anfangszustand i aus ein bestimmter Endzustand k nur durch mehrere Schritte (Übergänge $k \rightarrow l$) erreicht werden kann, so fallen die ersten Glieder der Reihe (9) weg. Z. B. erhält man bei mindestens zwei Schritten in erster Näherung

$$\chi_k(t_1) = \sum_l H_{kl} H_{li} \left\{ \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t_1} - e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t_0}}{(E_k - E_l)(E_l - E_i)} - \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t_1} - e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t_0}}{(E_k - E_l)(E_l - E_i)} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_l - E_i)t_0} \right\} \chi_i(t_0).$$

Das erste Glied des Klammerausdrucks gibt dann wegen des Energiesatzes zum Anwachsen der Eigenfunktion des Zustandes k Anlaß, wie auch an (9) unmittelbar zu sehen ist.

Will man den Inhalt dieser Rechenregeln in wenigen Worten zusammenfassen, so kann man etwa sagen: Die Quantenmechanik fordert die Existenz eines Zustandsfunktionals. Wie sich dieses Funktional von der Zeit t bis

zur Zeit $t + dt$ ändert, wird durch die Wechselwirkungsenergie bestimmt, über die die Quantentheorie keine weiteren Vorschriften macht; sie muß nur den Forderungen der Relativitätstheorie genügen. Die Änderung des Funktionalen in langen Zeiten folgt dann durch Integration einer Differentialgleichung.

Ein solcher Formalismus, der als Programm jeder Quantentheorie der Wellenfelder zugrunde gelegen hat, führt nun bekanntlich zu divergenten Resultaten, ist also in dieser Form unmöglich. Es entsteht daher die Frage, in welcher Weise ein solcher Formalismus trotzdem als Annäherung an die richtigen Gesetze betrachtet werden kann.

b) Da die Begrenzung des Anwendungsbereichs der Quantentheorie durch eine universelle Konstante von der Dimension einer Länge gegeben sein soll, scheint es natürlich, zunächst die in Gleichung (8) vorkommenden unendlich kleinen Raum-Zeitgebiete $d\omega$ für fragwürdige Bestandteile der Theorie zu halten. Man könnte vermuten, daß in der späteren Theorie an dieser Stelle nur Raum-Zeitgebiete endlicher Größe auftreten, deren Ausdehnung in jeder Richtung die Größenordnung r_0 hat. Nun ist natürlich eine Zelleneinteilung des Raumes nicht in relativistisch-invarianter Weise durchführbar, auch wird die spätere Theorie kaum ein so getreues Abbild der bisherigen sein. Trotzdem kann man vielleicht annehmen, daß in allen den Fällen, in denen nach dem Formalismus der Quantenmechanik nur ein kleiner Fehler entstehen sollte, wenn man — mutatis mutandis — die unendlich kleinen Raum-Zeitgebiete durch endliche der kritischen Größe ersetzt, auch der bisherige Formalismus näherungsweise gültig bleibt; daß aber die Quantenmechanik überall dort versagt, wo die Aufteilung in noch kleinere Raum-Zeitgebiete wesentlich ist. Diese Annahme soll im folgenden genauer untersucht werden.

Die Integration über den Raum in (8) kann für die folgenden Überlegungen ausgeführt gedacht werden, dann spielt für den Raum die Einteilung in Zellen endlicher Größe weiter keine Rolle. Hinsichtlich der zeitlichen Änderungen — vgl. Gleichung (9) — soll angenommen werden (Hypothese I), daß in allen Fällen, in denen in der Zeit r_0/c nur sehr kleine Änderungen des physikalischen Systems zu erwarten sind, auch tatsächlich ein Operator existiert, der die Konstruktion von $\chi(t + \Delta t)$ aus $\chi(t)$ mit einem Fehler, der mit $\frac{r_0}{c\Delta t}$ klein wird, ermöglicht; ferner, daß dieser Operator eine gewisse näher zu besprechende Ähnlichkeit mit dem Operator in (7) und (9) hat. Dabei soll Δt groß gegen r_0/c , aber klein gegen die Zeit T sein, in der erhebliche Änderungen des physikalischen Systems zu erwarten sind.

Die Annahme von der Existenz eines solchen Operators scheint in der Tat notwendig, um überhaupt verständlich zu machen, daß für viele Systeme, z. B. die Elektronenhülle, die Quantenmechanik gilt. Die Quantenmechanik erscheint als der Grenzfall einer zukünftigen Theorie, in dem es erlaubt ist, r_0 als unendlich klein anzusehen.

Der Operator, der den Übergang von $\chi(t)$ nach $\chi(t + \Delta t)$ vermittelt, muß nun in Beziehung gesetzt werden zu der Hamilton-Funktion H , die man der Wellentheorie zugrunde zu legen wünscht und die selbst aus der klassischen Theorie oder aus der Quantenmechanik entnommen wird. Es liegt nahe, diese Beziehung durch folgende Hypothese herzustellen (Hypothese II):

Der Operator, der $\chi_i(t)$ in $\chi_k(t + \Delta t)$ überführt, ist bis auf Fehler, die um so kleiner sind, je kleiner $\frac{r_0}{c \Delta t}$ oder $\frac{\Delta t}{T}$ werden, gleich dem ersten von Null verschiedenen Glied in dem Operator der rechten Seite von (9).

Wir stellen zunächst fest, daß diese Hypothese mit der Gültigkeit der Quantenmechanik für lange Zeiten vereinbar ist. Denn durch die Festsetzung, daß Δt klein sein soll gegen die Zeit T , in der das physikalische System sich erheblich verändert, wird auch in der Quantenmechanik erreicht, daß die Glieder höherer Ordnung in $\frac{i}{\hbar} H \Delta t$ klein werden gegen das Glied der niedrigsten Ordnung. Ferner ist diese Hypothese mit den Forderungen der Relativitätstheorie in Einklang, wie aus der Herleitung von (9) ohne weiteres einzusehen ist. Dagegen ist die Hypothese nicht vereinbar mit der Annahme, daß die Quantenmechanik auch für Prozesse verwendbar sei, bei denen in der Zeit r_0/c große Änderungen des Systems eintreten. Denn wenn der Formalismus (7) auch für diese Prozesse zuständig wäre, so müßten im Operator (9) auch die höheren Glieder in H beim Übergang von t nach $t + \Delta t$ berücksichtigt werden, was wieder zu den alten Divergenzschwierigkeiten zurückführen würde. In der Tat beschreiben die beiden Hypothesen I und II wohl genau das Rechenverfahren, das bisher bei der praktischen Anwendung des Formalismus (7) geübt worden ist.

c) Es muß nun noch genauer untersucht werden, was in der Hypothese I unter einer „kleinen Änderung“ zu verstehen ist. Damit die Vernachlässigung höherer Glieder in $\frac{i}{\hbar} H \Delta t$ zulässig ist, muß offenbar gefordert werden, daß die Summe über den Konfigurationsraum

$$\sum_N \chi(N_i^A; t) \chi(N_i^A; t + \Delta t)$$

nicht erheblich von der Einheit abweicht [die $\chi(N_i^A, t)$ werden dabei als normiert angenommen]. Als Definition einer „kleinen Änderung“ kann also gelten:

$$\left| 1 - \sum_N \chi(N_i^A; t) \chi(N_i^A; t + \Delta t) \right| \ll 1. \quad (10)$$

Diese Definition genügt überall dort, wo die Veränderungen des Systems hervorgerufen werden durch Wechselwirkungen, die aus der klassischen Physik oder aus der Quantentheorie der Atomhülle bekannt sind. Für die Theorie der Elementarteilchen sind aber andere Teile der Hamilton-Funktion, nämlich die für die Kernkräfte und den β -Zerfall maßgebenden Wechselwirkungsglieder am wichtigsten, da diese die universelle Länge an entscheidender Stelle in die Theorie einführen. Diese Glieder sind andererseits noch nicht genau bekannt und es ist auch fraglich, wie weit solche neuen Wechselwirkungen sinnvoll als Teile einer Hamilton-Funktion ausgedrückt werden können, da ja im allgemeinen diese Glieder nicht angewendet werden können, ohne daß gleichzeitig auf die mit der universellen Länge verknüpften nicht-quantenmechanischen Züge Rücksicht genommen werden muß. Daher scheint es zweckmäßig, mit Hilfe von Invarianzbetrachtungen nach einer plausiblen Definition des Begriffes „kleine Änderung“ zu suchen, die für die Wechselwirkungen anzuwenden ist, in welche die universelle Länge r_0 entscheidend eingeht. Es läge zunächst nahe, etwa dann von einer kleinen Änderung zu sprechen, wenn für jedes Elementarteilchen die Impulsänderung $|\Delta p| \ll \hbar/r_0$ bleibt. Eine solche Definition wäre aber offenbar nicht relativistisch invariant. Dagegen kann man sich auf die Impulsänderung in demjenigen Koordinatensystem beziehen, in dem diese den kleinsten Wert hat. Das Quadrat dieser kleinsten Impulsänderung ist, wenn das Teilchen vom Zustand mit dem Impuls p_I der Energie $E_I = p_I^0 c$ übergeht in den Zustand p_{II} , $E_{II} = p_{II}^0 c$, gegeben durch den invarianten Ausdruck

$$(p_I - p_{II})^2 - (p_I^0 - p_{II}^0)^2.$$

Denn die Impulsänderung hat in dem Koordinatensystem den kleinsten Wert, in dem die Energie sich gar nicht ändert. Es liegt also nahe, die folgende Definition zu versuchen: Von einer kleinen Änderung eines Elementarteilchens soll dann gesprochen werden, wenn der Absolutbetrag der Differenz der beiden Vierervektoren p_I, p_{II} klein ist gegen \hbar/r_0 . D. h. wenn

$$|(p_I - p_{II})^2 - (p_I^0 - p_{II}^0)^2| \ll \left(\frac{\hbar}{r_0}\right)^2. \quad (11)$$

Wenn im Gegenteil gilt:

$$|(\mathbf{p}_I - \mathbf{p}_{II})^2 - (p_I^0 - p_{II}^0)^2| \geq \left(\frac{\hbar}{r_0}\right)^2, \quad (12)$$

so soll von einer großen Änderung gesprochen werden. Wird ein Prozeß betrachtet, bei dem ein Teilchen entsteht, so soll für den Anfangszustand naturgemäß $\mathbf{p}_I = p_I^0 = 0$ gesetzt werden; entsprechend soll verfahren werden, wenn ein Teilchen verschwindet. Daraus folgt übrigens, daß die Entstehung eines Lichtquants oder eines leichten Elektrons stets eine „kleine Änderung“ im Sinne der genannten Definition ist.

Daß die Bedingung (11) tatsächlich aus (10) folgt, wenn man die universelle Länge in einfacher Weise in die Hamilton-Funktion einführt, zeigt die folgende Betrachtung: Der Einfachheit halber nehmen wir etwa die Existenz nur einer einzigen Teilchensorte ohne Spin, aber mit beiderlei Ladungsvorzeichen an, wie es der Theorie von Pauli und Weisskopf¹⁾ entspricht. Dann lautet die Lagrange-Funktion der freien Teilchen:

$$L = \frac{\hbar c}{2} \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \text{grad } \varphi^* \text{ grad } \varphi - \left(\frac{\mu c}{\hbar} \right)^2 \varphi^* \varphi \right).$$

Fügt man nun ein Glied höherer Ordnung hinzu, so muß dieses, wenn es die Ruhmasse der freien Teilchen nicht ändern soll, so gewählt werden, daß sein Beitrag für ein einzelnes Teilchen, d. h. für eine ebene Welle verschwindet²⁾. Der einfachste Ansatz dieser Art ist etwa:

$$L = \frac{\hbar c}{2} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \text{grad } \varphi^* \text{ grad } \varphi - \left(\frac{\mu c}{\hbar} \right)^2 \varphi^* \varphi \right) + \hbar c f \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \text{grad } \varphi^* \text{ grad } \varphi - \left(\frac{\mu c}{\hbar} \right)^2 \varphi^* \varphi \right)^2.$$

Die Konstante f hat die Dimension cm^4 und soll $\sim r_0^4$ angenommen werden. Das Wechselwirkungsglied in L ist im wesentlichen auch das Wechselwirkungsglied in der Hamilton-Funktion. Da wir aber den Beitrag dieses Gliedes zunächst ohne Benutzung der Quantentheorie abschätzen wollen, können wir auch direkt von L ausgehen. Es seien nun zwei Wellenpakete der mittleren Impulse \mathbf{p}_I und \mathbf{p}_{II} und der ungefähren Größe $l_I \sim \frac{\hbar}{|\mathbf{p}_I|}$ bzw. $l_{II} \sim \frac{\hbar}{|\mathbf{p}_{II}|}$ gegeben, die in Wechselwirkung treten. Die Wellenfunktionen haben in den Paketen dann die Amplituden $\sim \frac{1}{l_I}$ bzw. $\sim \frac{1}{l_{II}}$. Wenn die

¹⁾ W. Pauli u. W. Weisskopf, *Helv. Phys.* **7**, 709, 1934. — ²⁾ Vgl. z. B. die Abänderungen der Elektrodynamik durch die Zusatzglieder höherer Ordnung bei M. Born u. L. Infeld, *Phys. Rev.* **144**, 425, 1934; H. Euler u. B. Kockel, *Naturwissensch.* **23**, 246, 1935.

Wellenpakete sich überlagern, so hat das Wechselwirkungsglied von L , über den gemeinsamen Raum V_{12} integriert, einen Wert der Größenordnung

$$\frac{cf}{\hbar^3} [p_I^0 p_{II}^0 - \mathbf{p}_I \mathbf{p}_{II} - (\mu c)^2]^2 \frac{V_{12}}{l_I^2 l_{II}^2}.$$

Dieser Wert ist mit $\frac{1}{l_I}$ bzw. $\frac{1}{l_{II}}$ zu vergleichen. Wenn l_I und l_{II} von der gleichen Größenordnung sind, so ist das Wechselwirkungsglied gegenüber der Energie der freien Wellenpakete kleiner um einen Faktor der Größenordnung

$$f \frac{[p_I^0 p_{II}^0 - \mathbf{p}_I \mathbf{p}_{II} - (\mu c)^2]^2}{\hbar^4}.$$

Fordert man nach Hypothese I, daß dieser Ausdruck klein gegen 1, daß also die Wechselwirkung nur eine kleine Störung sein soll, so kommt man für $f \sim r_0^4$ zur Gleichung (11) zurück. Es scheint auch nicht wahrscheinlich, daß andere Hamilton-Funktionen zu wesentlich anderen Bedingungen als Gleichung (11) führen würden.

In den Hypothesen I und II kommt die Zeit Δt vor. Zur genaueren Festsetzung der Bedingungen, denen Δt genügen muß, soll für jedes einzelne Teilchen der vierdimensionale Abstand der Weltpunkte I und II, an denen es sich zur Zeit t bzw. $t + \Delta t$ befindet, als $\Delta \tau$ eingeführt werden.

Für dieses $\Delta \tau$ soll dann $\Delta \tau \gg \frac{r_0}{c}$ gelten. Im Zeitabschnitt $\Delta \tau$ ist eine Bestimmung der Vierervektoren \mathbf{p}_I, p_I^0 und $\mathbf{p}_{II}, p_{II}^0$ höchstens mit einer Genauigkeit $\frac{\hbar}{c \Delta \tau}$ möglich. Da aber $\Delta \tau \gg \frac{r_0}{c}$ ist, genügt diese Genauigkeit zur Entscheidung der Frage (11) oder (12).

Die Hypothese I kann also jetzt in der folgenden genaueren Form ausgesprochen werden:

Ein Prozeß kann dann und nur dann näherungsweise quantitativ nach den Formeln der Quantenmechanik behandelt werden, wenn sich zu jedem Zeitpunkt des Prozesses für jedes bei dem Prozeß beteiligte Teilchen eine Zeit $\Delta \tau \gg \frac{r_0}{c}$ angeben läßt derart, daß das Teilchen in diesem Zeitintervall im Sinne der Gleichung (10) und (11) nur eine kleine Änderung erfährt.

Der für diese Anwendung der Quantenmechanik gültige Hamilton-Operator ist durch die oben besprochene Hypothese II festgelegt.

2. Anwendungen der Annahmen I und II.

a) Die Hypothesen I und II sichern zunächst die Anwendbarkeit der Quantenmechanik in den bekannten Gebieten, die bisher nach ihren Methoden behandelt werden. Es gibt aber auch Grenzfälle, in denen die Frage nach der Anwendbarkeit der Quantenmechanik nicht ohne weiteres beantwortet werden kann und die nun besprochen werden sollen.

Zunächst soll untersucht werden, ob die Bewegung der Protonen und Neutronen im Kern den Gesetzen der Quantenmechanik entsprechen kann. Betrachtet man etwa das Deuteron, so wird die mittlere kinetische Energie pro Teilchen ungefähr $0,004 Mc^2$; dies entspricht einem Impuls $p \sim 0,09 Mc$, also einer Geschwindigkeit von etwa $0,09 c$. Die Reichweite der Kernkräfte ist von der Größenordnung r_0 ; von der gleichen Größenordnung ist der Abstand von Proton und Neutron im Deuteron. In einer Zeit $\Delta t = 2 \frac{r_0}{c}$ beschreibe also ein Proton der Geschwindigkeit $0,09 c$ einen Weg von $0,18 r_0$ und veränderte seinen Impuls, wenn es sich auf einem Kreis vom Durchmesser r_0 bewegt, um

$$\Delta p = 0,18 Mc \sin 0,18 \sim 0,032 Mc \approx 0,44 \frac{\hbar}{r_0}.$$

Mit $\Delta t \sim 2 \frac{r_0}{c}$ und $\Delta p \sim 0,4 \frac{\hbar}{r_0}$ sind aber die Bedingungen (11) für die Anwendbarkeit der Quantenmechanik noch eben erfüllt. Allerdings wird man bei der Quantenmechanik der Atomkerne wegen der knappen Erfüllung von (11) schon auf verhältnismäßig große Fehler rechnen müssen.

b) Die Annahmen I und II geben auch eine bestimmte Antwort auf die Frage, inwieweit man für sehr energiereiche Teilchen noch von einer Wellenlänge und von der Gültigkeit der de Broglieschen Beziehung sprechen kann. Zunächst sieht es ja so aus, als ob bei Wellenlängen der Größenordnung r_0 ganz neue Erscheinungen zu erwarten wären oder als ob zum mindesten die experimentelle Bestimmung von Wellenlängen, die kleiner sind als r_0 , unmöglich werden müßte. Dies ist aber nicht der Fall.

Wir diskutieren zunächst die Beugung der Wellen (Materie- oder Lichtwellen) an einem Gitter und nehmen an, daß die einfallenden Teilchen einen Impuls $\gg \hbar/r_0$ besitzen. Da es keine Beugungsgitter gibt, deren Strichabstand kleiner als r_0 ist, wird man die Beugung nur nachweisen können, wenn man die Wellen nahezu streifend auf das Gitter einfallen läßt. Der Strichabstand des Gitters sei d (vgl. Fig. 1); der Impuls der Teilchen vor der Reflexion am Gitter sei p , der nach der Reflexion p' ; die x -Richtung

ist parallel zur Gitterebene gewählt, die y -Richtung parallel zur Gitternormale, Einfalls- und Reflexionswinkel heißen ϑ und ϑ' . Da das periodische Gitter in der x -Richtung nur Impulse übertragen kann, die ganzzahlige Vielfache von $\frac{h}{d}$ sind, so folgt aus $p'_x = p_x \pm n \frac{h}{d}$, $p' = p$ (n ist eine ganze Zahl) in bekannter Weise

$$p' \sin \vartheta' = p \sin \vartheta \pm n \frac{h}{d},$$

$$\sin \vartheta' = \sin \vartheta \pm \frac{nh}{dp}.$$

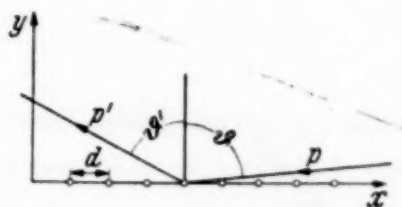


Fig. 1. Beugung am Gitter.

Dies ist die übliche Formel für die Beugung einer Welle der Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ und es muß nun untersucht werden, ob diese Beugung auch für $p \gg \frac{h}{r_0}$ eintritt. Da der übertragene Impuls $\frac{nh}{d}$ ist, so besteht nach (11) kein Grund, an der Existenz der Beugung und der Gültigkeit der Beugungsformeln zu zweifeln, solange

$$\frac{nh}{d} \ll \frac{h}{r_0}$$

ist.

Diese Bedingung ist für die niedrigsten Ordnungen stets erfüllt, wenn $d \gg 2\pi r_0$ ist, was für alle praktisch herstellbaren Gitter zutrifft. Für die höheren Ordnungen würde dagegen eine Beobachtung der Beugung — schon abgesehen von den zu erwartenden Abweichungen von der Quantenmechanik — wegen des Vorherrschens der inkohärenten Streuung unmöglich. Man wird also nicht daran zweifeln, daß auch für Impulse $p \gg \frac{h}{r_0}$ Beugungserscheinungen bei nahezu streifender Inzidenz im Prinzip beobachtet werden können, und daß sie zu dem de Broglieschen Wert der Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ führen.

Noch übersichtlicher werden diese Verhältnisse, wenn man an die Streuung extrem harter γ -Strahlung an Atomkernen denkt und die Frage untersucht, ob es möglich wäre, die innere Struktur der Atomkerne in der gleichen Weise messend zu verfolgen, wie etwa Debye mit der Streuung von Röntgenstrahlen die innere Struktur der Moleküle untersucht hat. Wir übertragen auf dieses Problem zunächst ohne Rücksicht auf ein

eventuelles Versagen der Quantenmechanik die Resultate der üblichen Theorie der Röntgenstreuung¹⁾.

Die Streuung zerfällt dann in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil. Die Amplitude des kohärenten Anteils wird bestimmt durch das Integral

$$F = \int dV \varrho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}},$$

wobei $\varrho(\mathbf{r})$ die Dichte der Protonen im Kern bedeutet, und \mathbf{s} mit dem auf das einzelne γ -Quant übertragenen Impuls $\Delta\mathbf{p}$ durch die Beziehung $\mathbf{s} = \frac{\Delta\mathbf{p}}{\hbar}$ zusammenhängt. Die Intensität des kohärenten Anteils ist also

für die kleinsten Streuwinkel ($s = 0$) dem Quadrat der Zahl Z der Protonen im Kern proportional und fällt bei gleichmäßiger Ladungsverteilung im Kern in der Gegend

$s = \frac{2}{R}$ (R = Kernradius) rasch zu Null ab.

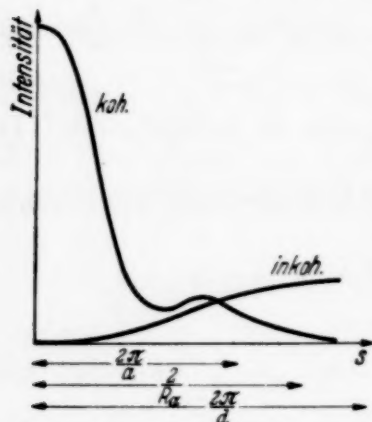


Fig. 2. Streuung aus Atomkern.

sind. Wenn der Abstand der interferierenden α -Teilchen a ist, so liegt das zugehörige Maximum in der Gegend $\frac{2\pi}{a}$. Gleichzeitig fällt die Intensität mit wachsendem s schnell ab, was zum Teil durch den „Atomformfaktor“ des α -Teilchens bedingt ist; an der Stelle $2/R_\alpha$ (R_α = Radius des α -Teilchens) (vgl. Fig. 2) ist die Intensität der kohärenten Streuung schon relativ sehr klein geworden.

Die Intensität des inkohärenten Teiles der Streuung verschwindet dagegen für kleine Streuwinkel und nähert sich erst in der Gegend $s = \frac{2\pi}{d}$ (d mittlerer Abstand benachbarter Protonen im Kern) dem der Protonenzahl Z proportionalen asymptotischen Wert an.

¹⁾ Vgl. z. B. J. Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928; P. Debye, Phys. ZS. **31**, 419, 1930; W. Heisenberg, Phys. ZS. **32**, 737, 1931; Erg. d. techn. Röntgenkunde III, 26, 1933. — ²⁾ W. Wefelmeyer, ZS. f. Phys. **106**, 332, 1937.

Diese Verhältnisse werden nun durch die nach den Hypothesen I und II zu erwartenden Abweichungen von der Quantenmechanik nur unwesentlich geändert: Der mittlere Teilchenabstand d ist von der Größenordnung r_0 . Daher werden die Abweichungen von der Quantenmechanik erst merklich bei Werten von

$$s = \frac{|\Delta p|}{h} > \frac{1}{r_0} \sim \frac{1}{d},$$

d. h. zum größten Teil erst in dem Gebiet, in dem die inkohärente Strahlung überwiegt. Dieses Ergebnis gilt ganz unabhängig vom Impuls der einfallenden Lichtquanten, der sehr groß gegen \hbar/r_0 sein kann. Die Ausmessung der Struktur des Atomkerns nach der Debye-Scherrer-Methode muß also im Prinzip möglich sein, trotz der von der Quantenmechanik nicht zu behandelnden neuen Erscheinungen, die bei Impulsänderungen $|\Delta p| > \frac{\hbar}{r_0}$ eintreten.

Welcher Art diese neuen Erscheinungen sind, wird in Abschnitt 3 besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, daß im Gebiet $|\Delta p| > \frac{\hbar}{r_0}$ wahrscheinlich Mehrfachprozesse eine wesentliche Rolle spielen, in denen schwere Elektronen erzeugt werden; daß also an die Stelle der inkohärenten Streuung andere inkohärente Prozesse treten, die aber nicht hindern — ebensowenig, wie die gewöhnliche inkohärente Strahlung —, die Interferenzen von den α -Teilchen zu beobachten.

c) Schließlich seien noch Bremsstrahlung, Paarerzeugung und Compton-Effekt kurz diskutiert. Für die ersten beiden Prozesse haben schon die Untersuchungen von Williams¹⁾ und v. Weizsäcker²⁾ gezeigt, daß alle wesentlichen Beiträge zu den Formeln von Bethe und Heitler von Prozessen herrühren, bei denen die Beziehung (11) gilt, bei denen also eine Abweichung von den quantenmechanischen Gesetzen nicht zu erwarten ist. In der Tat sind die quantenmechanischen Aussagen für diese Prozesse, die zu Kaskadenbildung führen, bis zu sehr großen Energien der stoßenden Teilchen experimentell bestätigt.

Beim Compton-Effekt wird die Frequenz des um den Winkel ϑ gestreuten Lichtquants geändert nach der bekannten Formel:

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} + \frac{h}{mc^2} (1 - \cos \vartheta).$$

¹⁾ C. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 163, 1933. —

²⁾ C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **88**, 612, 1934.

Man erhält also zur Prüfung von (11):

$$\begin{aligned} (p_i - p_{ii})^2 - (p_i^0 - p_{ii}^0)^2 &= \frac{h\nu}{c} \frac{h\nu'}{c} (1 - \cos \vartheta) \\ &= \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \frac{h\nu}{mc^2} (1 - \cos \vartheta)}. \end{aligned}$$

Für die Anwendbarkeit der Quantenmechanik genügt es daher nach (11), wenn

$$\frac{h\nu}{c} \cdot mc \ll \left(\frac{\hbar}{r_0}\right)^2 \quad (13)$$

ist. Diese Bedingung ist schon viel früher von Bohr¹⁾ aus verwandten Überlegungen abgeleitet worden.

3. Die nach der Quantenmechanik nicht behandelbaren Prozesse.

In den bisherigen Betrachtungen wurden die physikalischen Erscheinungen, die eintreten, wenn Gleichung (12) erfüllt ist, nicht weiter behandelt, da sie sich ja der Behandlung durch die Quantenmechanik offenbar entziehen. Trotzdem gibt die Theorie des β -Zerfalls, wie früher gezeigt wurde, einen gewissen Anhaltspunkt für diese Erscheinungen; man kann aus der Fermischen Theorie des β -Zerfalls in einer qualitativen Weise schließen, daß beim Zusammenstoß sehr energiereicher Teilchen Explosionen entstehen, d. h. daß in einem Akt viele Sekundärteilchen erzeugt werden²⁾. Ersetzt man die Fermische Theorie durch die von Yukawa³⁾, die durch die Entdeckung der schweren Elektronen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so hängt das Auftreten der Mehrfachprozesse in der skalaren

¹⁾ N. Bohr, Konferenz über Kernphysik in Rom 1931, S. 119. Im Solvay-Bericht 1933, S. 214 weist Bohr im Anschluß an eine Überlegung von Landau darauf hin, daß ein Versagen der Klein-Nishina-Formel schon bei kleineren Frequenzen zu erwarten wäre, wenn man fragt, bei welchen Frequenzen in der klassischen Elektronentheorie die Strahlungskräfte gegenüber den Trägheitskräften überwiegen. Die klassische Strahlungstheorie ist aber auf das Problem der Lichtstreuung bei hohen Frequenzen wohl kaum anwendbar, und innerhalb der Quantentheorie der Strahlung kann von einem Überwiegen der Strahlungskräfte bei allen durch (13) zugelassenen Energien nicht gesprochen werden.

— ²⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **101**, 533, 1936. — ³⁾ H. Yukawa, I. Proc. Phys. Math. Soc. Japan **17**, 48, 1935; II. H. Yukawa u. S. Sakata, ebenda **19**, 1084, 1937; III. im Erscheinen; J. R. Oppenheimer u. R. Serber, Phys. Rev. **51**, 1113, 1937; E. C. G. Stückelberg, Phys. Rev. **52**, 42, 1937; N. Kemmer, Nature **141**, 116, 1938; H. Bhabha, ebenda **141**, 117, 1938; Proc. Roy. Soc. London (A) **164**, 257, 1938; E. Fröhlich, W. Heitler u. N. Kemmer, ebenda **166**, 154; W. Heitler, ebenda S. 529.

Form der Theorie vom Wert der Konstante $g^2/\hbar c$ ab¹⁾. Die vektorielle Form der Theorie, die zur Darstellung der Kernkräfte notwendig erscheint, führt jedoch, wie aus den inzwischen erschienenen Rechnungen von Yukawa und anderen (l. c.) hervorgeht²⁾, genau wie die Fermische Theorie zum Auftreten der Explosionen, sobald die Energie der stoßenden Teilchen dazu ausreicht. In der Yukawaschen Theorie sollten in den Explosionen im wesentlichen schwere Elektronen, Protonen und Neutronen erzeugt werden, das Auftreten von Lichtquanten und leichten Elektronen wäre um einen Faktor der Größenordnung $\frac{e^2}{\hbar c}$ bzw. $\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2$ seltener. Diese Folgerungen scheinen zu den experimentellen Ergebnissen einigermaßen zu passen³⁾.

Die Yukawasche Theorie führt nun auch zu einer besonders einfachen und natürlichen Deutung der Bedingungen (11) und (12), welche den Anwendbarkeitsbereich der Quantenmechanik abgrenzen sollen. Die charakteristische Bedingung kann mit dem einen Vorzeichen:

$$(p_i^0 - p_{ii}^0)^2 - (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_{ii})^2 > \left(\frac{\hbar}{r_0}\right)^2 \quad (12 a)$$

ja nur erfüllt werden bei der Entstehung eines Teilchens von einer Ruhmasse $> \frac{\hbar}{r_0 c}$, also bei der Erzeugung eines Yukawaschen Teilchens oder eines Protons oder Neutrons. Mit dem entgegengesetzten Vorzeichen

$$(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_{ii})^2 - (p_i^0 - p_{ii}^0)^2 > \left(\frac{\hbar}{r_0}\right)^2 \quad (12 b)$$

bedeutet die Bedingung eine Impuls- und Energieänderung eines Teilchens bestimmter Ruhmasse, die so groß ist, daß durch die Zusammensetzung von zwei oder mehreren solchen Impuls-Energieänderungen (zwei Teilchen sind ja mindestens an einem Prozeß beteiligt) genügend viel Energie und Impuls für die Erzeugung eines oder mehrerer Yukawa-Teilchen bereitgestellt werden könnte. Man kann die Hypothese I also auch ungenau in der Form aussprechen: Die quantitative Anwendbarkeit der Quantenmechanik hört auf bei allen Prozessen, bei denen so viel Energie und Impuls übertragen wird, daß Yukawasche Teilchen dabei entstehen können. Wenn eine genügende Energiemenge zur Verfügung steht, entstehen viele schwere Elektronen (und eventuell Protonen und Neutronen) in einem einzigen Akt.

¹⁾ l. c. Ann. d. Phys. **32**, 20, 1938; G. Wentzel, Naturwissensch. **26**, 273, 1938. — ²⁾ Vgl. Fußnote 3 auf voriger Seite. — ³⁾ Vgl. H. Euler, Naturwissensch. **26**, 382, 1938.

In diesem Zusammenhang kann auch die Frage diskutiert werden, inwieweit das Yukawasche Austauschpotential zweier Teilchen

$$J(r) = g^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \left(\kappa \sim \frac{1}{r_0} \right) \quad (14)$$

Vertrauen verdient. Geht man vom Koordinatenraum zum Impulsraum über, so lautet das entsprechende Matrixelement für eine Impulsübertragung p :

$$J(p) = \int \frac{d\mathbf{r}}{h^3} J(r) e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} = \frac{g^2}{\pi \hbar} \frac{1}{p^2 + (\kappa \hbar)^2}. \quad (15)$$

Nach den Bedingungen (11) würde dieses Matrixelement nur Vertrauen verdienen für Werte von $p \ll \frac{\hbar}{r_0} \sim \kappa \hbar$, d. h. wenn man mit (15) vergleicht, nur für kleine Impulsübertragungen, bei denen das Matrixelement noch kaum vom Wert des übertragenen Impulses abhängt; es könnte hier bis auf mögliche Fehler der Ordnung $\frac{p r_0}{\hbar}$ in einer quantenmechanischen Rechnung verwendet werden. In diesem Gebiet kann man jedoch das Potential (14) dann auch ohne wesentliche Änderung durch ein Kastenpotential oder eine Glockenkurve ersetzen. Es erscheint daher zweifelhaft, ob die genaueren Berechnungen der Massendefekte mit dem Potential (14) zu besseren Ergebnissen führen werden als die bisherigen Rechnungen. Vielmehr scheint nach den hier angestellten Überlegungen die Grenze der Behandlung der Atomkerne nach der Quantenmechanik eben an der Stelle zu liegen, wo man eine Verfeinerung des Kraftansatzes gegenüber den einfachsten Annahmen wie Kastenpotential oder Glockenkurve anstrebt. Eine solche Verfeinerung scheint nur möglich in einer Theorie, die wesentlich über die Quantenmechanik hinausgeht, indem sie das durch Gleichung (12) charakterisierte Gebiet behandelt.

Diese verfeinerte Theorie müßte auch von selbst von der Ruhmasse der Elementarteilchen Rechenschaft geben, da genauere Aussagen über die durch (12) charakterisierten Prozesse auch zu genaueren Aussagen über die Selbstenergie der Teilchen, d. h. über die Ruhmassen führen. Im Formalismus der Quantentheorie (Abschnitt 1) rühren ja die Mehrfachprozesse, die nach den Erfahrungen in der Höhenstrahlung offenbar bei sehr hohen Energien auftreten, von Gliedern her, die eine ganz ähnliche Form haben wie die Glieder der Selbstenergie; also dürfte eine Trennung des Problems der Mehrfachprozesse von der Bestimmung der Massen der Elementarteilchen kaum möglich sein.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Siemens & Halske AG.)

Zur Theorie der magnetisch neutralen Lösungen.

Eine neue Bestimmungsmöglichkeit für Magnetonenwerte.

Von **O. v. Auwers**, Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juni 1938.)

An Hand von Messungen von Salceanu wird gezeigt, daß die Methode der magnetisch neutralen Lösungen eine absolute Bestimmungsmöglichkeit für Magnetonenzahlen gelöster Stoffe enthält. Die empirischen Befunde von Salceanu stehen damit in bestem Einklang.

Salceanu¹⁾ hat in dieser Zeitschrift kürzlich einige Meßergebnisse mitgeteilt, die er bei der Untersuchung der beiden Fragen gewann, welche Menge eines paramagnetischen Salzes man zu einem diamagnetischen Lösungsmittel hinzufügen muß, um eine magnetisch neutrale Lösung zu erhalten, und ob zwischen dieser Menge und der Magnetonenzahl des gelösten Salzes ein Zusammenhang bestünde.

Er faßte sein Ergebnis dahingehend zusammen, daß zwischen dem Verhältnis der Magnetonenzahlen p_1 und p_2 zweier verschiedener paramagnetischer Salze und der Quadratwurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der zur Neutralisierung notwendigen Konzentration c_1 und c_2 ein Zusammenhang bestehe und belegt dies durch eine Tabelle²⁾, die explizite nachweist, daß jeweils die Verhältnisse p_1/p_2 zweier Salze gleich $\sqrt{c_2/c_1}$ sind. Dies gilt für die Wertepaare Mn : Fe, Mn : Co, Cr : Ni, Mn : Cr, Cr : Cu, Fe : Ni und Cu : Co. Auf eine theoretische Rechtfertigung dieser Übereinstimmung glaubte der Verfasser verzichten zu müssen, da ihm dazu einerseits die Curie-Temperaturen der Lösungen fehlten und andererseits die Konzentrationsabhängigkeit der Magnetonenzahlen dem im Wege stünde.

Die verwandte Methode³⁾ beruhte auf der Bestimmung der Volumenssuszeptibilität Null der Lösung durch die Verdrehung eines Schwimmers

¹⁾ C. Salceanu, ZS. f. Phys. **108**, 439, 1938. — ²⁾ l. c. S. 442. —

³⁾ L. Sibaiya u. H. S. Venkataramiah, Indian. Journ. Phys. **7**, 339, 1932.

in der Flüssigkeit im inhomogenen Feld. Bei der Bequemlichkeit und Empfindlichkeit, die der Methode innezuwohnen scheint, lohnt es vielleicht, darauf hinzuweisen, daß man die Ergebnisse von Salceanu wesentlich anschaulicher ausdrücken und zu weitergehenden Schlüssen benutzen kann, da sie offensichtlich eine neue Bestimmungsmethode für die Magnetonzahlen der gelösten Stoffe enthalten.

Das empirische Ergebnis von Salceanu, $p_1/p_2 = \sqrt{c_2/c_1}$, $p_3/p_4 = \sqrt{c_4/c_3}$ usw., besagt offenbar nichts anderes, als daß

$$c_1 p_1^2 = c_2 p_2^2 = c_3 p_3^2 \cdots = \text{const} \quad (1)$$

ist. Dies Ergebnis scheint selbstverständlich zu sein, wenn man bedenkt, daß jedesmal diejenige Konzentration c_s eines Salzes mit der Magnetonzahl p_s bestimmt wird, die in der Lage ist, die diamagnetische Suszeptibilität χ_{diam} des Lösungsmittels zu neutralisieren. Es liegt also zunächst auf der Hand, daß die Konzentration c_s um so kleiner sein muß, je größer p_s ist.

Darüber hinaus ist aber auch die quadratische Abhängigkeit von der Magnetonzahl p_s selbstverständlich, da die Suszeptibilität eines Stoffes

$$\chi_{\text{param}} = \frac{\sigma^2}{3 R T} = \frac{p_s^2}{\text{const}} \quad (2)$$

ist. Die Methode besagt also nichts anderes, als daß

$$\chi_{\text{Lös}} = - \frac{c_s p_s^2}{\text{const}} \quad (3)$$

ist, enthält also eine einfache Bestimmungsmethode von paramagnetischen Magnetonzahlen durch Vergleich gegen die diamagnetische Suszeptibilität eines Lösungsmittels.

Verfasser verwendet als Lösungsmittel Wasser. Benutzt man die von ihm veröffentlichten Wertepaare unter willkürlicher Annahme eines Magnetonenwertes zur Eliminierung der unbekannten Konstanten, so gewinnt man aus seiner Tabelle

Verhältnis	p_1/p_2	$\sqrt{c_2/c_1}$	Verhältnis	p_1/p_2	$\sqrt{c_2/c_1}$
Mn : Fe	1,13	1,16	Cr : Cu	2,22	2,23
Mn : Co	1,28	1,32	Fe : Ni	1,62	1,60
Cr : Ni	1,25	1,25	Cu : Co	0,39	0,36
Mn : Cr	1,47	1,48			

für die Magnetonzahlen der Ionen¹⁾ der Übergangselemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu die Vergleichszahlen (Mn = 1 gesetzt):

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Vergleichszahlen	Mn = 1	0,68	1,00	0,88	0,79	0,55	0,31
	Mn = 5,87	3,96	5,87	5,17	4,64	3,22	1,82
Literaturwerte ²⁾	3,84	5,87	5,35	4,90	3,23	1,92

In der zweiten Zeile der Tabelle ist der Manganwert aus der Literatur²⁾ gleich 5,87 gesetzt; dann gehen die Vergleichszahlen der ersten Zeile in die

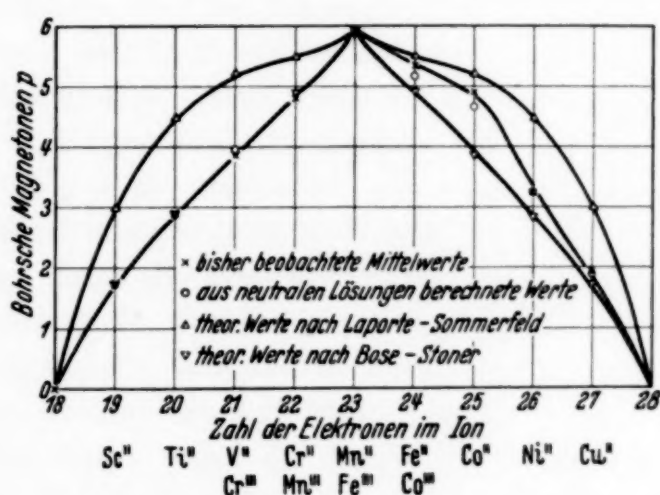


Fig. 1. Vergleich der aus neutralen Lösungen berechneten Magnetonzahlen (○) mit den bisherigen Mittelwerten (×).

der zweiten über. Sie zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den übrigen in der Literatur angegebenen Werten (vgl. Zeile 3 der Tabelle und Fig. 1). Jedenfalls ist nicht zu leugnen, daß der Gang der Magnetonzahlen der Ionen der Übergangselemente aus den rohen Verhältniszahlen von Salceanu vollkommen richtig wiedergegeben wird. Das zeigt nicht nur, daß die von Salceanu bemerkte Übereinstimmung seiner Wertepaare keiner weiteren theoretischen Rechtfertigung bedarf, sondern — und das scheint hier wesentlicher — daß die Methode der magnetisch neutralen Lösungen ein bequemes Hilfsmittel zur Absolutbestimmung von Magnetonzahlen in Lösungen enthält, das vermutlich einer hohen Genauigkeit fähig

¹⁾ In den von C. Salceanu (l. c.) verwandten Salzlösungen lagen alle Ionen mit Ausnahme des Cr zweiwertig, die des Cr dreiwertig vor. — ²⁾ Vgl. z. B. O. v. Auwers in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik 1934, Bd. 4, Tl. 4, S. 698.

ist, da die Bestimmung des cp^2 -Wertes als Schnittpunkt zweier gerader Linien erfolgen kann.

Die Absolutbestimmung ist — im Gegensatz zu dem hier eingeschlagenen Weg — selbstverständlich stets möglich, wenn die diamagnetische Suszeptibilität des Vergleichskörpers bekannt ist, da das Verfahren nach dem Dargelegten ja nichts anderes als den Vergleich zweier entgegengesetzt gleich großer Volumensuszeptibilitäten darstellt. Es können also — von einem bekannten paramagnetischen Stoff ausgehend — auch unbekannte diamagnetische Suszeptibilitäten bestimmt werden.

Siemensstadt, im Mai 1938.

Das Wandpotential der Diffusionssäule.

Von W. Funk und R. Seeliger (Greifswald.)

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1938.)

Das Wandpotential der Diffusionssäule ergibt sich als unendlich groß, wenn man die Elektronenkonzentration an der Wand Null setzt. Es wird gezeigt, daß man mit einer anderen Wandbedingung zu endlichen Werten kommt und insbesondere, daß die Berücksichtigung der thermischen Inhomogenität der Säule zu quantitativ recht vernünftigen Werten führt.

Die Schottkysche Diffusionstheorie der Säule führt bekanntlich unter der Annahme, daß die Trägerdichte n an der Rohrwand Null ist, zu dem Ergebnis, daß die Potentialdifferenz V_R zwischen Wand und Rohrachse unendlich groß ist. Eine Verfeinerung der Randbedingung $n_R = 0$ haben schon v. Engel und Steenbeck¹⁾ vorgeschlagen und damit die Schwierigkeit $V_R = \infty$ vermieden. Zu einer befriedigenderen Lösung kommt man durch einen anderen einfachen Ansatz für die Randbedingung, vor allem aber durch die Berücksichtigung der radialen thermischen Inhomogenität der Säule, worüber hier kurz berichtet werden soll. Die benutzten Bezeichnungen sind die üblichen und wohl ohne weiteres verständlich: r = Abstand des Aufpunktes von der Achse, R = Rohrradius, V = Potentialdifferenz gegen die Achse, n = Trägerdichte, μ = Trägerbeweglichkeit, T = Trägertemperatur bzw. Gastemperatur (jeweils mit den entsprechenden Indizes), D = ambipolarer Diffusionskoeffizient, \bar{v} = mittlere Elektronengeschwindigkeit, β = Schottkysche Ionisierungsausbeute.

Die einfachste Möglichkeit einer kinetisch sinnvollen Verfeinerung der Randbedingung an der Rohrwand ist gegeben durch den Ansatz, daß der Elektronenwandstrom gleich dem ungerichteten Elektronenstrom ist. Es soll also sein

$$2 \pi R \frac{n_R \bar{v}}{4} = -2 \pi R \cdot D \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_R, \quad (1)$$

wofür man mit der Schottkyschen Lösung des ambipolaren Diffusionsproblems

$$n = n_0 J_0 \left(r \sqrt{\frac{\beta}{D}} \right)$$

auch schreiben kann

$$\frac{J_0(x_R)}{J_1(x_R)} = \frac{4D}{\bar{v}R} \cdot x_R. \quad (2)$$

¹⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen II, S. 841.

Es ist dies die transzendente Bestimmungsgleichung für $x_R = R\sqrt{\beta}/D$, die nun an Stelle von $x_R = 2,405$ tritt. Als Näherungslösung dieser Gleichung erhält man [man kann $J_0(x)/J_1(x)$ in dem in Betracht kommenden Bereich mit hinreichender Genauigkeit als Gerade darstellen] quantitativ vollkommen genau genug

$$x_R = \frac{2,405}{1 + \frac{4D}{\bar{v} \cdot R}} \quad (3)$$

oder, wenn man für D und \bar{v} die üblichen Formeln benutzt,

$$x_R = \frac{2,405}{1 + \frac{\sqrt{T_-} \cdot \mu_+}{7 \cdot 10^9 \cdot R}} \quad (4)$$

Eine Abschätzung z. B. mit den Zahlenwerten $R \sim 1$, $\sqrt{T_-} \sim 10^2$ und $\mu_+ \sim 10^4$ gibt $x_R \geq \frac{2,405}{1 + 10^{-3}}$ und zeigt, daß die Schottkysche Randbedingung $x_R = 2,405$ in der Tat weitgehende Gültigkeit besitzt (woraus man aber natürlich nicht umgekehrt den Schluß ziehen darf, daß man $n_R = 0$ setzen darf). Die radiale Potentialverteilung ergibt sich dann aus dem Boltzmann-Prinzip

$$n = n_0 e^{\frac{\varepsilon V}{RT_-}}$$

und liefert insbesondere für $n = n_R$ das gesuchte Wandpotential V_R . Das Ergebnis der numerischen Rechnung ist in Fig. 1 gezeichnet für Neon und zeigt, daß man bereits ganz vernünftige, wenn auch noch etwas zu große Werte für das Wandpotential erhält. Nebenbei sei bemerkt, daß man in ganz analoger Weise die vorhergehenden Betrachtungen erweitern kann auf den Fall, daß die Rohrwand nicht alle auftreffenden Elektronen schluckt, sondern daß sie einen von Null verschiedenen Elektronenreflektionskoeffizienten besitzt. Ist ϱ = Zahl der reflektierten : Zahl der auftreffenden Elektronen, so tritt an Stelle der Gleichung (1) die Gleichung

$$2\pi R \frac{n_R \bar{v}}{4} (1 - \varrho) = -2\pi R \cdot D \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_R, \quad (5)$$

die sich in ähnlicher Weise verarbeiten läßt. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Lösung außerordentlich unempfindlich gegen Verschiedenheiten der Wandbeschaffenheit. Dies Ergebnis ist wesentlich, weil es zeigt, daß die Elektronentemperatur und der Gradient praktisch unabhängig sind

von der Art der (nichtleitenden) Wandsubstanz. Rechnet man nach der Methode von v. Engel und Steenbeck z. B. die Elektronentemperatur für verschiedene Werte von ϱ aus, so findet man, daß erst bei $\varrho \gtrsim 0,99$ die Elektronentemperatur um etwa 1% kleiner wird als für $\varrho = 0$. Es ist das quantitativ vielleicht überraschend, aber es findet seine Erklärung

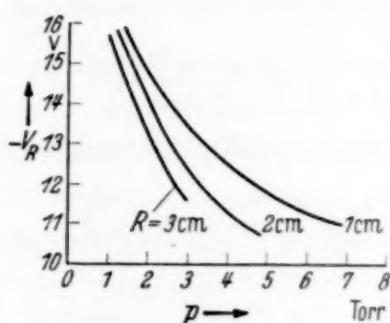


Fig. 1. Abhängigkeit des Wandpotentials vom Fülldruck.

physikalisch wohl einfach dadurch, daß die Elektronendichte an der Wand stets sehr klein ist und daß deshalb ein Eingriff an der Wand die Verhältnisse im Rohrrinneren stets nur sehr wenig beeinflusst.

ϱ	0,9	0,99	0,999	0,9999
x_R	2,402	2,366	2,147	1,09

Eine wesentliche Verbesserung der Diffusionstheorie¹⁾ läßt sich erreichen durch eine Berücksichtigung der thermisch bedingten Inhomogenität der Säule, d. h. der Tatsache, daß infolge der Wärmeproduktion im Gas durch die Entladung die Gasdichte von der Achse nach der Wand hin zunimmt. Eine vollständige und geschlossene Theorie dieser inhomogenen Säule durchzuführen, stößt jedoch auf wahrscheinlich unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten, denn man müßte dazu das System von zwei simultanen partiellen Differentialgleichungen lösen, das aus der Wärmeleitgleichung und aus der Trägerbilanzgleichung besteht. Eine Möglichkeit zu einer Näherungslösung ergibt sich jedoch, wenn man von vornherein eine radiale parabolische Verteilung der Gastemperatur, ferner die Iontemperatur gleich der Gastemperatur und (entsprechend den Meßergebnissen von Seeliger und Hirschert²⁾ eine in erster Näherung radial konstante

¹⁾ Andere Ergänzungen der Schottkyschen math. Diffusionstheorie bei M. Steenbeck u. H. Spenke, Wiss. Ver. d. Siemens-Konzerns **15**,/2, 18, 1936 (beliebige Querschnittsformen); R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 282, 1932; R. Seeliger u. H. Kruschke, ebenda **34**, 883, 1933 (Volumenrekombination). — ²⁾ R. Seeliger u. R. Hirschert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.

Elektronentemperatur annimmt. Die Theorie der thermisch stark kontrahierten Säulen und das eigentliche Stabilitätsproblem der Säule kann man dann allerdings nicht erfassen, man kommt aber so immerhin zu einer Reihe interessanter Folgerungen, von denen hier nur die Berechnung des Wandpotentials behandelt sei.

Aus dem parabolischen Ansatz für die radiale Verteilung der Gastemperatur T_g

$$T_g(r) = T_0 - b \cdot r^2 \quad (6a)$$

erhält man für D und β die folgenden Darstellungen

$$D = D_0 \frac{(T_0 - b r^2)^{1/2}}{T_0^{1/2}}; \quad \beta = \beta_0 \frac{T_0}{(T_0 - b r^2)}, \quad (6b)$$

und dann unmittelbar die der Bessel-Gleichung der Schottkyschen Säulentheorie entsprechende Differentialgleichung für die radiale Trägerverteilung, in der nun also lediglich die vordem konstanten Koeffizienten Funktionen von r sind

$$D_0 \cdot r (T_0 - b r^2) \frac{d^2 n}{dr^2} + [D_0 (T_0 - b r^2) - D_0 b r^2] \frac{dn}{dr} = - \frac{\beta_0 T_0^{3/2} r}{(T_0 - b r^2)^{1/2}} \cdot n. \quad (7)$$

Entwickelt man noch die rechte Seite in eine Potenzreihe nach r , die man für nicht zu starke Inhomogenität mit dem zweiten Glied abbrechen kann, so läßt sich die Lösung dieser Gleichung als eine — wie sich leicht zeigen läßt stets konvergente — Potenzreihe entwickeln (wobei von jetzt ab alle auf die inhomogene Säule bezüglichen Größen mit dem Zeichen ', alle auf die homogene Säule bezüglichen ohne Zeichen geschrieben seien)

$$\begin{aligned} \frac{n'}{n_0} = & 1 - \frac{\beta_0'}{4 D_0'} r^2 + \left(\frac{\beta_0'^2}{64 D_0'^2} - \frac{6 \beta_0' b}{64 D_0' T_0'} - \frac{0,5 \cdot \beta_0' b}{16 D_0' T_0'} \right) r^4 \\ & - \left(\frac{\beta_0'^3}{30 \cdot 64 \cdot D_0'^3} - \frac{32 \beta_0'^2 b}{30 \cdot 64 \cdot D_0'^2 T_0'} + \frac{2 \beta_0' b^2}{30 D_0' T_0'^2} \right) r^6 + \dots \quad (8) \end{aligned}$$

Es läßt sich dies noch in handlicherer Form schreiben, wenn man wieder einführt $x' = r \sqrt{\beta_0'/D_0'}$, ferner die zu einer Bessel-Funktion zusammenfaßbaren Glieder abtrennt, die Kürzungen benutzt

$$f_1\left(\frac{T_R'}{T_0'}\right) = \frac{1}{8} \left(1 - \frac{T_R'}{T_0'}\right); \quad f_2\left(\frac{T_R'}{T_0'}\right) = \frac{1}{60} \left(1 - \frac{T_R'}{T_0'}\right) \dots$$

und dabei b ersetzt durch $b = (T_0' - T_R')/R^2$. Das Endergebnis ist

$$\frac{n'}{n_0} = J_0(x') - f_1 \cdot \left(\frac{x'}{x_R'}\right)^2 \cdot x'^2 + f_2 \cdot \left(\frac{x'}{x_R'}\right)^2 \cdot x'^4 - + \dots \quad (9)$$

Die Koeffizienten f sind dabei nur abhängig von dem durch T'_R/T'_0 gegebenen Inhomogenitätsgrad der Säule. Unbekannt ist natürlich noch x'_R ; denn die Lösung Gleichung (9) wird zwar für $x' = 0$, d. h. in der Achse, zu $n' = n'_0$, es muß aber nun x'_R noch so bestimmt werden, daß n' an der Rohrwand, d. h. für $r = R$, wiederum der dort zu erfüllenden Randbedingung genügt.

Die weiteren Überlegungen lassen sich am übersichtlichsten gestalten, wenn man die Sachlage in der inhomogenen Säule vergleicht mit der in einer ideal homogenen Säule. Eine physikalisch sinnvolle Grundlage für einen solchen Vergleich ergibt sich offenbar am einfachsten daraus, daß man der homogenen Säule eine (räumlich konstante) Gastemperatur zuordnet, die gleich ist der mittleren aus der parabolischen Temperaturverteilung sich ergebenden Temperatur T_m

$$T_m = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r T'(r) dr = T'_0 - \frac{b R^2}{2} = \frac{T'_0}{2} \left(1 + \frac{T'_R}{T'_0}\right),$$

in der inhomogenen Säule. Wie sich zeigen läßt, sind die Elektronentemperaturen in zwei derartigen Säulen *et. par.* selbst bei recht starker Inhomogenität praktisch dieselben und dies ermöglicht, das Argument x' für die inhomogene Säule in einfacher Weise in Verbindung zu setzen mit dem Argument x für die homogene Säule. Da nämlich β proportional der Gasdichte und D proportional der Wurzel aus der Gasdichte ist, ist

$$\frac{\beta'_0}{D'_0} = \left(\frac{T_m}{T'_0}\right)^{3/2} \frac{\beta_0}{D_0}$$

oder, wenn man mit r erweitert,

$$x' = \left(\frac{T_m}{T'_0}\right)^{3/2} \cdot x.$$

Geht man mit dieser Relation in Gleichung (9) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{n'}{n'_0} = J_0 & \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{T'_R}{T'_0}\right)^{3/4} \cdot x \right] - f_1 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{T'_R}{T'_0}\right)^{3/2} \right] \left(\frac{x}{x_R}\right)^2 x^2 \\ & + f_2 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{T'_R}{T'_0}\right)^{3/2} \right] \cdot \left(\frac{x}{x_R}\right)^2 \cdot x^2 - + \dots \end{aligned} \quad (10a)$$

oder abgekürzt geschrieben,

$$\frac{n'}{n'_0} = J_0 (c_1 x_1 - c_2 x^2 + c_3 x^6 - + \dots), \quad (10b)$$

wo nun die Koeffizienten c wieder nur Funktionen des Inhomogenitätsgrades T'_R/T'_0 sind, deren Zahlenwerte sich leicht berechnen lassen, für x_R kann man, wie früher gezeigt wurde, mit genügender Genauigkeit den Schottkyschen Wert 2,405 benutzen.

Die radiale Potentialverteilung und das Wandpotential lassen sich dann wie früher aus dem Boltzmann-Prinzip finden. Es ergibt sich

$$V' = \frac{k T_-}{\varepsilon} \ln [J_0(c_1 x) - c_2 x^2 + c_3 x^6 \dots] \quad (11)$$

und dies entspricht einer Abflachung der Potentialverteilungskurve gegenüber der in der homogenen Säule, wobei sich,

wie zu erwarten, besonders große Unterschiede in der Nähe der Rohrwand zeigen. Das Wandpotential wird infolge der Inhomogenität erheblich kleiner als in der homogenen Säule, wie dies Fig. 2 für Neonsäulen ($p = 1$ Torr, $R = 1,5$ cm) verschiedenen Inhomogenitätsgrades zeigt. Dies Ergebnis wird formal verständlich dadurch, daß man sich auf dem steilen negativen Ast der Logarithmuskurve befindet und daß deshalb eine

relativ geringe Änderung der Trägerdichte an der Wand eine beträchtliche Änderung des Wandpotentials bedingt. Messungen des Wandpotentials, die zu einer quantitativen Nachprüfung der Theorie herangezogen werden könnten, liegen leider noch nicht vor. Die in Fig. 2 angegebenen Werte dürften aber bereits recht plausibel sein.

Greifswald, Seminar für Theoretische Physik.

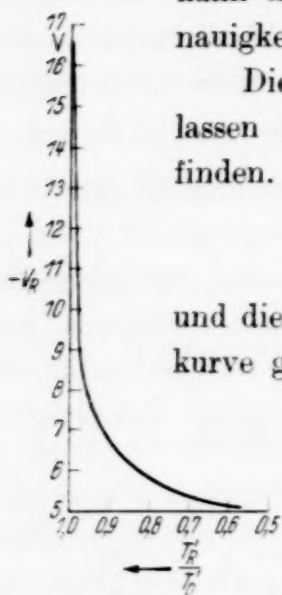


Fig. 2. Abhängigkeit des Wandpotentials von der thermischen Inhomogenität.